

Universitat Politècnica de València

Instituto de Tecnología Química



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Clústeres y átomos aislados de platino como
catalizadores para reacciones químicas de
interés industrial

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Miguel Ángel Rivero Crespo

Dirigida por:

Antonio Leyva Pérez y Avelino Corma Canós

Valencia, Septiembre 2018

Prof. AVELINO CORMA CANÓS, profesor de investigación del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), y Dr. ANTONIO LEYVA Pérez, investigador distinguido del del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN: Que la presente tesis doctoral, titulada: “**CLÚSTERES Y ÁTOMOS AISLADOS DE PLATINO COMO CATALIZADORES PARA REACCIONES QUÍMICAS DE INTERÉS INDUSTRIAL**”, ha sido desarrollada por MIGUEL ÁNGEL RIVERO CRESPO, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Antonio Leyva Pérez

Agradecimientos

Una tesis doctoral es una carrera de fondo llena de obstáculos que se considera a menudo un logro individual (la soledad del corredor de fondo), pero es imposible conseguirlo en solitario, son muchas las personas que corren a nuestro lado, nos animan y nos ayudan a sortear los obstáculos y a levantarnos en los peores momentos para que podamos llegar hasta la meta. Estas páginas son para agradecer a las personas que han recorrido este camino conmigo durante los últimos 5 años de mi vida en Valencia. Sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores: Antonio y Avelino, por acogerme y darme la oportunidad de hacer la tesis en un grupo de tan alto nivel, tanto científico como humano donde he aprendido muchísimo. Las reuniones y discusiones con Avelino han sido siempre inspiradoras y me han motivado a dar lo mejor de mí y a querer ser mejor investigador: por un lado haciéndome preguntar por qué ocurren las cosas desde un punto de vista más fundamental (a nivel molecular y mecánico) y por otro enfocándome a buscar aplicaciones prácticas a nuestra investigación para que repercuta de manera real en la sociedad. Creo que estos dos puntos de vista son vitales para llevar a cabo una investigación de calidad. Antonio, además de mi mentor científico has sido un apoyo en el día a día en el laboratorio ayudándome a resolver hasta el problema más insignificante y dándome otro punto de vista y una visión más amplia de la química y la investigación en general. Además estoy muy agradecido por haberme dado la libertad para tener mis propias ideas y ponerlas en práctica (con poco éxito la mayoría de los casos) porque me ha ayudado a formarme como investigador y a apreciar la importancia de

tener un buen supervisor que me guíe. En definitiva, sabiendo lo que sé ahora, si volviera a empezar la tesis volvería a hacerla con vosotros y creo que eso dice mucho más que todas las buenas palabras que os pueda decir.

La investigación hoy en día es multidisciplinar y es necesario colaborar con otros grupos. He tenido la suerte de colaborar con grupos de gran nivel en esta tesis: Emilio Pardo, Gonzalo Abellán, Donatella Armentano, Mer, etc.

He sido muy afortunado de tener compañeros de grupo de los que he aprendido, me han ayudado cuando me ha hecho falta, me han consolado en los malos momentos y también hemos compartido buenos momentos (congresos por ejemplo). Muchas gracias a mis antiguos compañeros Judit, José Ramón y Paula por ser mis referentes cuando empecé. Me ayudasteis mucho y aprendí mucho de vosotros, Judit me enseñó lo que era un clúster y cómo “cazarlo” por fluorescencia, y al final ha sido el tema de mi tesis. Además de los doctorandos, ha habido jóvenes estudiantes muy motivados que han trabajado conmigo y me han ayudado a sacar la tesis adelante: Vicent, Jaume y Nieves. No puedo olvidarme de mis compañeros actuales: María, Rosa, Rossella y Sergio con los que comparto conocimientos y consejos en los *group meeting* y me ayudan en el laboratorio aunque nos peleemos por medir las muestras en el “gases”. En especial quiero dar las gracias a María por haber sido un apoyo tan importante en esta última etapa dentro y fuera del laboratorio, espero estar a la altura si necesitas mi ayuda.

También quiero agradecer a mis compañeros de síntesis 2. Es muy importante tener un buen ambiente en el laboratorio para sentirse a gusto y poder trabajar feliz. Tomás, me enseñaste a trabajar bien en el laboratorio cuando empecé, has sido un gran compañero y ahora, un amigo. Creo que

hemos aprendido mucho el uno del otro y ha sido muy agradable compartir el laboratorio contigo estos años y también los buenos momentos fuera del trabajo. El laboratorio de síntesis 2 aunque un poco abarrotado según la época, siempre hemos tenido un ambiente de compañerismo y buen rollo, gracias a todos los que habéis pasado por allí: Lichen (hemos tenido vidas paralelas en el ITQ ya que entramos y terminaremos a la vez, aunque yo acabo con algunas publicaciones de menos...), Iván, Pilar, Chengeng, Alejandro (aunque estuviste poco tiempo en nuestro “lab”, nos echamos unas buenas risas), Anderson (el grande), Fei, Quimby, etc. También quiero dar las gracias aquí a Ángel (hijo adoptivo del laboratorio de Síntesis 2) porque siempre estás ahí para lo que haga falta, ojalá hubiera más gente como tú.

Gracias a la gente de taller: Óscar, David, Paquito, Rafa, Javi, etc., los compañeros de caracterización: Jose Miguel, Rosa, Estrella, Alejandro, Dolo, etc., de administración: Mónica, Natalia, Inma, Fátima, Cristina, Marcos, etc., y a Toni de pedidos, porque sin vosotros sería imposible trabajar. También quiero agradecer a los compañeros de otros laboratorios que me han ayudado y me han sacado más de una sonrisa: Chema, Vicent (nos has enseñado muchas cosas a todos, demasiadas incluso), Amparo, Andrea, Andrés, Nuria, Ximo, Sebas, Chelo, Cristina, Alberto, Jose Luis Cerrillo (un placer conocerte en el Master), Jorge, Abde, Sonia, Alejandra, Silvia, Anna, Rebeca, etc. (perdón si me dejo a alguien).

Durante tres meses estuve de estancia en Estocolmo. Quiero dedicar estas líneas a la gente que me hizo sentir como en casa: Abraham, Marc (bien Berraco!), Jorge, Kilian, Tim, Marta, Amparo, Paz, Greco, etc. Gracias a vosotros fue una experiencia inolvidable.

Pero no todo es trabajar en esta vida, en el ITQ he podido encontrar gente con la que disfruto y me gusta compartir mi tiempo libre. Mis compañeros de almuerzo con los que hemos tenido conversaciones de TODO tipo, siempre divertidas: Judit, María (gracias por acordaros de pedir los cafés), Larisha, Guillermo, y los fotoquímicos: Faber, Ofelia, Cristina, Mauri, Paloma, Óscar, Alice, etc. Los compañeros de comida: Javi Navas, Juan, Javi Ceuta, Pepemi, Sergio, Víctor, Alberto, Borja, etc. Los compañeros del gimnasio: Javi Ceuta, Víctor, María, etc. y el grupo de *runners* del ITQ: Pedro, Paco, Manolo, Josep, Cristina, Ángel, Teresa, Pilar, Iván, Diego, etc. Además del deporte también he salido de fiesta (muy esporádicamente, por supuesto) con compañeros del ITQ y me lo he pasado muy bien: Víctor (hemos conectado y compartido muchos momentos), Javi, Ferrán, Mauri, Sergio, María, Pili, Pepemi, Diego, Iván, Xisco, Nacho, Fran, Dani, Juan (gran boda), Alberto, Manolo, Ceci, etc.

Por último quiero agradecer a la gente de fuera del ITQ (es necesario desconectar) que también han sido muy importantes para mí en estos años: mis amigas de Valencia, mis amigos de Salamanca, mis amigos de la carrera (Nieves, Lamas, Almi, Pika, Fer, Rebo, Diego), mis compañeros de atletismo, mi familia y sobre todo quiero agradecer a mis padres por haber tenido tanta paciencia conmigo y por preocuparos tanto por mí (hasta el punto de corregirme la tesis). Muchas gracias por educarme, por inculcarme valores y sobre todo, por enseñarme a ser buena persona. Os admiro más que a nadie.

Miguel

“The best way to have a good idea is to have lots of ideas”

Linus Pauling

Abreviaturas

AC	<i>Aberration corrected</i>
Acac	Acetilacetato
AcOEt	Acetato de etilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
COD	Ciclooctadieno
CP	<i>Cross polarization</i>
CyO	Ciclohexanona
DCM	Diclorometano
DFT	<i>Density functional theory</i>
DLS	<i>Dinamic Light Scattering</i>
DMF	<i>N,N</i> -dimetil formamida
DPPE	1,2-bis(difenilfosfino)etano
DTGS	<i>Deuterated-triglicine sulfate</i>
dvds	1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane
EA	<i>Elemental Analysis</i>
EDS	<i>Energy dispersive spectrometry</i>
E_F	Energía de Fermi
E_g	Diferencia energética HOMO-LUMO
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> (Ionización por electrospray)
EVOH	Etileno alcohol vinílico
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FT-IR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
GC	<i>Gas Cromatography</i>

GC-MS	<i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i>
HAADF	<i>High-angle annular dark field</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HR-TEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>
KIE	<i>Kinetic isotopic effect</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MAS	<i>Magic angle spinning</i>
Me₃mpba	<i>N,N'-2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenebis(oxamate)</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MS	<i>Mass Spectroscopy (Espectroscopía de Masas)</i>
NCs	Nanoclústeres
NIS	<i>N-iodosuccinimida</i>
NMP	<i>N-metil pirrolidona</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance (Resonancia Magnética Nuclear)</i>
NMS	<i>N-metil succinimida</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
NPs	Nanopartículas
PAMAM	Poliamidoamina
PIB	Producto Interior Bruto
ppb	partes-por-billón
ppm	partes-por-millón
PS	<i>Post synthetic solid state method</i>

PVP	Polivinil pirrolidona
RCM	<i>Ring closing methathesis</i>
RDS	<i>Rate determining step</i>
Rf	<i>Retention factor</i>
SACs	<i>Single Atom Catalysts</i> (Catalizadores monoatómicos)
SC	<i>Single crystal</i>
SCI	Sitios coordinativamente insaturados
SC-XRD	<i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i>
SMSI	<i>Strong Metal Support Interaction</i> (interacciones fuertes metal-soporte)
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i>
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
^tBu-P₄	<i>1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2λ5,4λ5-catenadi(phosphazene)</i>
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
THF	Tetrahidrofurano
TLC	<i>Thin layer chromatography</i>
TMDS	<i>Tetrametil disiloxano</i>
TMS	Tetrametilsilano
ToF	<i>Time-of-Flight</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TON	<i>Turnover Number</i>
TWC	<i>Three Way Catalyst</i>

Uma	Unidad de masa atómica
UV	Ultravioleta
WGS	<i>Water gas shift</i>
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
Z	Número atómico

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1	Propiedades del platino y aplicación en catálisis.....	3
1.2	Aspectos fundamentales de la catálisis: actividad, selectividad y sostenibilidad.....	9
1.3	Nanocatálisis: nanopartículas, clústeres y catalizadores monoatómicos.....	12
1.4	Síntesis de clústeres metálicos.....	16
1.4.1	Soft-landing (aterrizaje suave).....	18
1.4.2	Técnicas electroquímicas.....	19
1.4.3	Agregación o disgregación química en disolución.....	19
1.4.4	Reducción sobre soportes sólidos.....	21
1.5	Propiedades fisicoquímicas y técnicas de caracterización de los clústeres.....	22
1.5.1	Propiedades fisicoquímicas de los clústeres.....	23
1.5.2	Espectrofotometría de absorción ultravioleta–visible (UV–Vis) y de emisión (fluorescencia).	23
1.5.3	Espectrometría de masas.	24
1.5.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR–TEM).	25
1.5.5	Difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD).	26
1.5.6	Otras técnicas de caracterización.....	26
1.6	Aplicaciones catalíticas de los clústeres metálicos.....	27
1.7	Referencias.....	30
2.	Objetivos.....	37
3.	Materiales y métodos.....	41
3.1	General.....	43

3.2	Técnicas instrumentales.....	43
3.3	Procedimientos experimentales	48
3.3.1	Hidrosililación de alquinos catalizada por clústeres y átomos aislados de Pt.....	48
3.3.2.	Reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt y Pd.	63
3.3.3.	Síntesis y caracterización de clústeres de Pt ₂ en un MOF.....	66
3.3.4	Formación de cianuros catalizada por Pt ₂ @MOF.	68
3.3.5.	Metanación de CO ₂ catalizada por Pt ₂ @MOF.	71
3.3.6.	Hidrogenación de olefinas ligeras catalizada por Pt ₂ @MOF.	72
3.3.7.	Reacción de desplazamiento de gas de agua catalizada por Pt ₁ . .	73
3.4.	Caracterización de compuestos orgánicos.	78
3.5.	Referencias.....	96
4.	Clústeres y catalizadores monoatómicos de Pt para la hidrosililación de alquinos, alquenos y alcoholes.....	99
4.1	Introducción.	101
4.2	Clústeres de Pt ₃ y Pt monoatómico como especies activas.	104
4.3	Estudio mecanístico.	112
4.3.1	Activación del catalizador.	116
4.3.2	Coordinación del alquino.....	118
4.3.3	Coordinación y adición oxidativa del silano.	121
4.3.4	Inserción migratoria y eliminación reductiva.	125
4.3.5	Ciclo mecanístico completo y ecuación de velocidad.	128
4.4	Generalidad de la hidrosililación Markovnikov.	133
4.5	Diseño de nuevos catalizadores y reacciones de hidrosililación de alquenos y alcoholes relacionadas basadas en el mecanismo de reacción...	139
4.6	Conclusiones.....	145

4.7	Referencias.....	146
5.	Clústeres de Pt y Pd como catalizadores para reacciones de acoplamiento C-C controladas por la base.....	155
5.1	Introducción.....	157
5.2	Síntesis y caracterización de los clústeres de Pd y Pt.....	161
5.3.	Actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C.....	167
5.3.1	Clústeres de Pd.....	167
5.3.2	Clústeres de Pt.....	172
5.4	Mecanismo propuesto para la reacción de Heck catalizada por clústeres subnanométricos de Pd y Pt.....	185
5.5	Conclusiones.....	192
5.6	Bibliografía.....	193
6.	Dímeros de Pt ⁰ en un MOF como catalizador para formación de cianuro, hidrogenación de olefinas y metanación de CO ₂	199
6.1	Introducción.....	201
6.2	Síntesis y caracterización del catalizador.....	203
6.3	Actividad catalítica.....	213
6.3.1	Formación de cianuros.....	213
6.3.2	Metanación de CO ₂	220
6.3.3	Hidrogenación de olefinas.....	221
6.4	Conclusiones.....	224
6.5	Referencias.....	225
7.	Átomos aislados de platino rodeados de agua en un MOF como catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS).....	231
7.1	Introducción.....	233
7.2	Síntesis y caracterización del catalizador.....	237

7.3	Actividad catalítica en la reacción de WGS a baja temperatura.	245
7.4	Estudio mecanístico.	250
7.5	Conclusiones.	258
7.6	Referencias.	259
8.	General conclusions.	263
	Resúmenes de la tesis.	269
	Publicaciones.	277

Capítulo 1. Introducción.

1.1	Propiedades del platino y aplicación en catálisis.	3
1.2	Aspectos fundamentales de la catálisis: actividad, selectividad y sostenibilidad.	9
1.3	Nanocatálisis: nanopartículas, clústeres y catalizadores monoatómicos. ...	12
1.4	Síntesis de clústeres metálicos.	16
1.4.1	<i>Soft-landing</i> (aterrizaje suave).	18
1.4.2	Técnicas electroquímicas.....	19
1.4.3	Agregación o disgregación química en disolución.....	19
1.4.4	Reducción sobre soportes sólidos.	21
1.5	Propiedades fisicoquímicas y técnicas de caracterización de los clústeres.	22
1.5.1	Propiedades fisicoquímicas de los clústeres.	23
1.5.2	Espectrofotometría de absorción ultravioleta–visible (UV–Vis) y de emisión (fluorescencia).	24
1.5.3	Espectrometría de masas.	25
1.5.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR–TEM).	25
1.5.5	Difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD).....	26
1.5.6	Otras técnicas de caracterización.....	26
1.6	Aplicaciones catalíticas de los clústeres metálicos.....	27
1.7	Referencias.	30

1.1 Propiedades del platino y aplicación en catálisis.

El platino, a diferencia de otros metales nobles como el oro o la plata que son conocidos desde hace miles de años, fue descubierto hace relativamente poco. Su introducción en Europa se atribuye al español Antonio de Ulloa, quién lo observó por primera vez en el año 1736 en las minas de oro de Colombia. No obstante, existen evidencias de usos previos de platino impuro por los antiguos egipcios y en lo que hoy es Ecuador. Por la gran dificultad que implicaba su manipulación debido a su elevado punto de fusión (tabla 1.1), el platino se consideró una impureza indeseada del oro y en ocasiones se desechaba. No fue hasta mediados del siglo XIX, con el desarrollo de hornos capaces de alcanzar temperaturas suficientemente altas, cuando se empezó a producir platino fundido fácil de manipular. La abundancia del platino en la corteza terrestre se estima en torno a 0.01 partes-por-millón (ppm) y se encuentra habitualmente en estado nativo, asociado con otros metales del grupo del platino o como sulfuros y arseniuros en menas de sulfuros de níquel, cobre y hierro. Las principales fuentes productoras de platino a nivel mundial se encuentran en Sudáfrica y Canadá, y la producción alcanza las 150 toneladas por año, de las cuales la mayoría se emplea en el catalizador de tres vías (TWC) para controlar las emisiones del tubo de escape de los coches, así como en joyería y como catalizador en petroquímica.¹



Figura 1.1. Izquierda, retrato de Antonio de Ulloa. Derecha, pepita de platino.

El platino es un metal de transición denso, dúctil, maleable, de color plateado y lustroso (figura 1.1). Es un metal altamente inerte en su estado nativo, sin embargo, si se encuentra dividido en polvo fino, forma platino negro (*platinum black*) un compuesto catalíticamente activo. Algunas de las propiedades más importantes del platino se resumen en la tabla 1.1. El platino pertenece a los metales de la llamada “tríada relativista” (junto con el oro y el mercurio) en las que el orbital 6s se contrae y el 5d se expande, explicando algunas de sus propiedades químico-físicas.²

Tabla 1.1. Propiedades del platino. 1

<i>Propiedad</i>	Valor
<i>Número atómico</i>	78
<i>Peso atómico</i>	195.078
<i>Configuración electrónica</i>	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
<i>Estados de oxidación</i>	0, +2, +4
<i>Electronegatividad</i>	2.2

<i>Propiedad</i>	Valor
<i>Radio metálico (pm)</i>	138.5
<i>Temperatura de fusión (°C)</i>	1769
<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>	4170
<i>Densidad</i>	21.45

Gracias a sus excelentes propiedades catalíticas, el platino se ha empleado como catalizador en numerosos procesos químicos, hasta el punto de que esta se ha convertido en su principal aplicación. De hecho, el platino fue el primer metal empleado en catálisis y el primer catalizador con aplicación industrial (en el proceso de oxidación de SO_2 a SO_3 , importante en la manufactura de ácido sulfúrico). En 1817, el científico inglés sir Humphry Davy fue la primera persona en describir las propiedades catalíticas del platino. Davy observó que el platino podía ser empleado como catalizador para la combustión de gases sin llama a baja temperatura.³ Unos pocos años después en 1823, Johann Wolfgang Döbereiner inventó la lámpara que lleva su nombre; un mechero en el que hidrógeno gas creaba una llama al hacer contacto con una esponja de platino. Este invento se popularizó en la década de 1820 y aún se emplea hoy en día.⁴ De hecho, Döbereiner fue el primer autor que habló de la catálisis como un proceso de contacto en el cuál los reactivos se transforman en productos a través del contacto con el catalizador. Desde entonces, el platino y otros metales como el paladio han sido descritos como catalizadores activos para reacciones de combustión. El platino y sus compuestos se han empleado como catalizadores en gran número de reacciones químicas cuya aplicación varía desde reacciones de química

orgánica a escala de laboratorio, a química farmacéutica y química fina, así como en la industria petroquímica y en aplicaciones medioambientales. Hoy en día, como ya se ha mencionado, la principal aplicación del platino es su empleo a gran escala en el catalizador de tres vías de los automóviles de gasolina. En los últimos años, el uso del platino como electro-catalizador está cobrando una gran importancia debido al desarrollo de pilas de combustible para el transporte. No es exagerado afirmar que la historia de la catálisis no puede ser contada sin mencionar el platino. La tabla 1.2 muestra la cronología de hechos relevantes relacionados con el platino, centrándose en sus aplicaciones catalíticas.

Tabla 1.2. Cronología que muestra las fechas relevantes en la historia del platino, especialmente en la catálisis.¹

<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
1200 AC	Evidencias arqueológicas de impurezas de platino en el oro empleado en tumbas y jeroglíficos en el antiguo Egipto (tal vez desconocido en esa época).
1400	Uso de platino impuro en el actual Ecuador para producir objetos de una aleación blanca de oro-platino.
1557	El humanista italiano Julio Cesar Scalinger describe el platino por primera vez como un metal desconocido que no puede ser licuado. Es considerado una impureza del oro.
1735-48	Antonio de Ulloa encuentra platino en minas de América y lo lleva a España donde se estudian sistemáticamente sus propiedades.
1750s	La comunidad científica europea comienza a estudiar las

<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
	propiedades del platino: Brownrigg, Scheffer y Berzelius entre otros. El platino es conocido como “oro blanco”.
1770-90	Producción de platino puro y maleable por Karl Achard y François Chabaneau. Primera aplicación del platino para utensilios: Edad del platino española.
1817	Sir Humphry Davy y Sir Michael Faraday observan que un alambre de platino incandescente cataliza la combustión de gases, lo que llevó al desarrollo de la lámpara de seguridad empleada por los mineros y al descubrimiento de la oxidación catalítica heterogénea.
1820	Edmund Davy observó que el platino finamente dividido cataliza la oxidación del alcohol etílico a ácido acético cuando se expone al aire a temperatura ambiente.
1822	Desarrollo de la lámpara de hidrógeno por Döbereiner empleando una esponja de platino.
1824	Turner muestra que el platino cataliza la síntesis de HCl a partir de H ₂ y Cl ₂ .
1825	Henry es el primero en estudiar la desactivación de catalizadores basados en platino por moléculas sulfuradas (H ₂ S y CS ₂).
1831	Primer proceso catalítico comercial desarrollado por Peregrine Philipps. Oxidación de dióxido de azufre sobre catalizadores de platino (aplicado por primera vez en 1875 por Messel).
1836	Después de reunir información acerca de reacciones químicas

<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
	en las que un cuerpo externo hace de mediador en la transformación sin ser alterado, Berzelius acuña los términos “catálisis” y “catalizador”.
1838	Primer uso del platino como catalizador en la oxidación del amoníaco por Kuhlmann.
1842	Grove desarrolla la primera celda de combustible con electrodos de platino.
1879	George Matthey crea el estándar del metro en platino e iridio para la Academia de ciencias francesa.
1888	Descubren platino en Canada (Sudbury, Ontario) convirtiéndose en el mayor productor mundial hasta los años 50.
1911	Sabatier introduce el platino como catalizador para numerosas reacciones de química orgánica, principalmente de hidrogenación y deshidrogenación.
1939-45	Restricción del uso del platino para fines no militares (como joyería) durante la segunda guerra mundial.
1950-	La industria petroquímica comienza a emplear catalizadores de platino soportados en sílice, alúmina o zeolitas para procesos de isomerización y reformado.
1958-73	Catalizadores homogéneos para hidrosililación desarrollados por Speier (H_2PtCl_6) y Karstedt ($Pt_2(dvds)_3$) muy empleados en la industria y la investigación.
1981-	El catalizador de tres vías (TWC) se empieza a usar en

<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
2015	<p>automóviles de gasolina en EEUU y Canadá con platino como el metal más activo tanto para reducción como para oxidación.</p> <p>Salen al mercado los primeros dos vehículos comerciales que emplean celdas de combustible con catalizadores de platino en el ánodo (Toyota Mirai y Hyundai ix35).</p>

1.2 Aspectos fundamentales de la catálisis: actividad, selectividad y sostenibilidad.

La catálisis consiste en la aceleración de la velocidad de una reacción química a través de la interacción de los reactivos con una sustancia (catalizador) que provee un camino de reacción con menor energía (Figura 1.2), facilitando la formación de los productos.⁵ Desde que se descubrió la catálisis hace más de 150 años, se ha empleado como herramienta para conseguir avances significativos, principalmente: i) descubrimiento de nuevas reacciones químicas que sólo pueden ser conseguidas mediante la catálisis; ii) aumento de la velocidad de reacción (menor energía de activación), lo que permite llevar a cabo una reacción en menos tiempo y a temperaturas más bajas; iii) mejora de la selectividad de las reacciones, obteniendo el producto deseado sin formar otros subproductos; iv) sostenibilidad del proceso químico, generando menos subproductos o residuos, mejorando la eficiencia atómica y disminuyendo la toxicidad. Este último punto es fundamental en las últimas décadas debido a leyes más

estrictas y a la introducción del concepto de la química sostenible,⁶ con un mejor aprovechamiento de los recursos (energéticos, materias primas, económicos) y un menor impacto ambiental. Esto es de vital importancia considerando que la industria química supone alrededor de un ~6% del producto interior bruto (PIB) mundial y se estima que el 80% de los procesos químicos que se llevan a cabo a nivel industrial son catalizados.

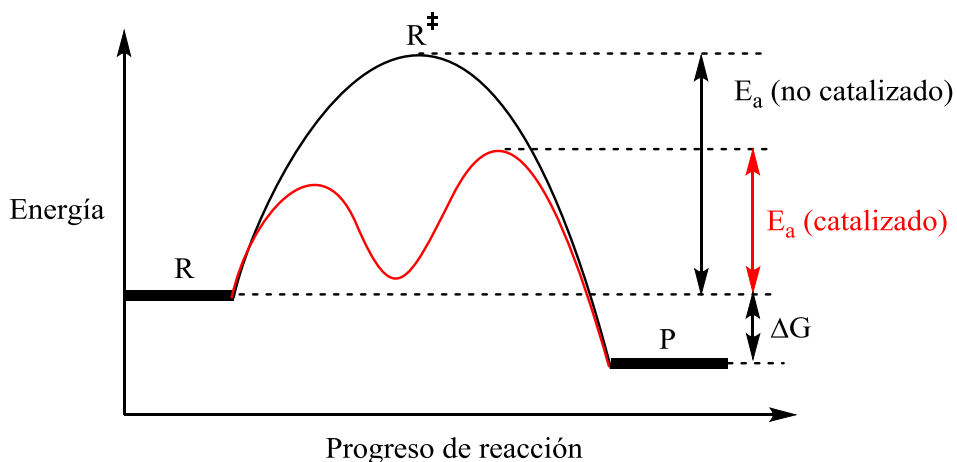


Figura 1.2. Progreso de la reacción química catalizada y sin catalizar.

Para mejorar las características de los catalizadores, los investigadores han podido inspirarse en la naturaleza que nos provee con los mejores catalizadores conocidos en términos de actividad y selectividad: las enzimas. Las enzimas son catalizadores excelentes ya que llevan a cabo reacciones difíciles de muchos pasos en condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente, presión atmosférica, medio acuoso, etc.) con una elevada actividad y selectividad, y sin generar subproductos tóxicos.⁷ Claro que las enzimas cuentan con la ventaja de haber sido desarrolladas y

mejoradas por selección natural durante los últimos 3800 millones de años, mientras que la investigación en catálisis existe desde hace poco más de 150 años. Desafortunadamente, las enzimas carecen, en general, de estabilidad suficiente para ser empleadas en producción de productos químicos a gran escala. Sin embargo, es posible estudiar las propiedades catalíticas excepcionales de las enzimas y tratar de aplicarlas a catalizadores artificiales. Nos referimos principalmente a dos propiedades: los centros activos están bien definidos y tienen especificidad al sustrato. Es necesario tener en mente estos conceptos a la hora de diseñar mejores catalizadores, con métodos de síntesis y técnicas de caracterización adecuadas para comprender cómo funciona el catalizador.

Los complejos organometálicos, cuando se usan como catalizadores homogéneos, son capaces de alcanzar velocidades de reacción y selectividades muy elevadas, cercanas a las de las enzimas, gracias a importantes avances en el diseño de ligandos y el uso de distintos aditivos. La caracterización mediante distintas técnicas (difracción de rayos-X, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, entre otras) de los complejos organometálicos permite saber su estructura de manera bien definida y por ende, comprender la química subyacente que ocurre a nivel molecular. Como resultado, es posible llevar a cabo el diseño racional de estructuras complejas para reacciones muy específicas. Como contrapunto, los catalizadores homogéneos presentan importantes limitaciones en su aplicabilidad en reacciones a gran escala debido a su alto coste, su inestabilidad a temperaturas de reacción relativamente altas, la dificultad en la separación del catalizador del medio de reacción, el reciclado y su elevada toxicidad. Por

estos motivos, los catalizadores heterogéneos son preferidos en la industria química, especialmente por la facilidad en su separación y reutilización (con o sin paso de regeneración) y a su mayor estabilidad a elevadas temperaturas.⁸ El conocimiento de la estructura molecular de los catalizadores sólidos es más complicado, y su actividad y selectividad suelen ser inferiores debido a la mayor dificultad en controlar el proceso de síntesis para tener centros activos bien definidos. Los catalizadores sólidos preparados mediante métodos de síntesis tradicionales (impregnación, coprecipitación, etc.) suelen consistir en una mezcla de especies con distinto tamaño, morfología, propiedades electrónicas y entorno, con la consiguiente disparidad en la reactividad. Sin embargo, el empleo de materiales microporosos como zeolitas o estructuras metalorgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) como soportes, puede proporcionar un entorno químico muy útil para llevar a cabo reacciones químicas que se beneficien de una estructura confinada bien definida, que emule el efecto del ligando orgánico en complejos organometálicos y el efecto de confinamiento o *host-guest* similar al que se produce en las enzimas.

1.3 Nanocatálisis: nanopartículas, clústeres y catalizadores monoatómicos.

La nanotecnología es un campo multidisciplinar que ha surgido en los últimos 50 años gracias a los avances tecnológicos y a la necesidad de resolver problemas en distintos campos desde ciencias medioambientales a

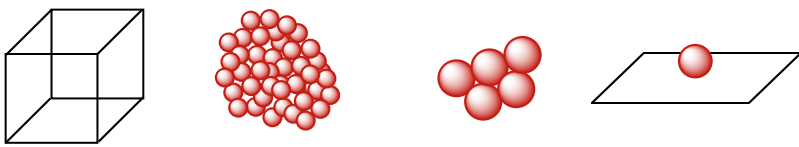
medicina, informática o catálisis. El desarrollo de las nanopartículas ha revolucionado la catálisis y la industria química en estas últimas décadas.

Las nanopartículas metálicas (NPs) se definen como partículas con un tamaño inferior a 100 nm en alguna de las tres direcciones del espacio y se han empleado ampliamente en catálisis.⁹ Presentan propiedades diferentes a los materiales macroscópicos o *bulk* debido al confinamiento cuántico (la escala macrométrica se rige por la física newtoniana y la nanométrica por la física cuántica, lo que provoca la aparición, desaparición o modificación de algunas propiedades físicas), y lo que es más relevante desde el punto de vista catalítico, a la elevada densidad de sitios activos, que les proporcionan propiedades catalíticas mejoradas con la disminución en el tamaño de partícula. La mejora de la actividad de las nanopartículas respecto al metal *bulk* se explica, en primer lugar, por la mayor relación superficie/volumen debido a la disminución del tamaño: a una misma cantidad de material existe una mayor área expuesta y, puesto que la catálisis es un fenómeno de superficie, la actividad aumenta con el aumento de la superficie (Figura 1.3). Un segundo efecto se debe al mayor número de sitios coordinativamente insaturados (esquinas, bordes, escalones, etc.) al disminuir el tamaño de partícula. Estos sitios están rodeados por una menor cantidad de átomos en comparación con los sitios del interior o de la superficie plana y son energéticamente más inestables lo que les confiere una mayor actividad catalítica.¹⁰

Los clústeres metálicos son estructuras metálicas moleculares con tamaño inferior a 1 nm (menos de 20 átomos) formados por enlaces metal-metal en los que todos los átomos se encuentran expuestos y tienen el mismo

entorno de coordinación, lo que les hace tener una actividad muy elevada y homogénea.¹¹ Por estos motivos, la actividad catalítica de los clústeres sería generalmente superior a la de las nanopartículas, si nos referimos estrictamente a su superficie activa.

Los catalizadores monoatómicos (SACs) se pueden considerar la última frontera en la reducción del tamaño de la partícula metálica; están formados por átomos dispersos en un soporte. La energía superficial de estos catalizadores es muy alta comparada con la de partículas con mayor atomicidad y tienden a agregarse.¹² Para evitar la agregación es necesario que el soporte estabilice los átomos mediante interacciones fuertes metal-soporte (SMSI), lo que modifica la actividad intrínseca de los átomos metálicos. La figura 1.3 resume los principales tipos de nanocatalizadores descritos y sus propiedades principales.



	Bulk	NPs	Clústeres	SACs
Tamaño	>100 nm	1–100 nm	<1 nm	0.1 nm
S/V ratio	Baja	Media-Alta	Muy alta	Extrema
N° SCI	Baja	Media	Muy alta	Muy alta
Estabilidad	Alta	Alta	Media	Baja
Actividad	Baja	Media	Alta	Alta

Figura 1.3. Comparación de distintos tipos de nanocatalizadores en función del tamaño y sus propiedades. S/V ratio = ratio superficie/volumen; SCI = sitios coordinativamente insaturados.

Tanto NPs como clústeres son estables en disolución “desnudos”, es decir sin ningún ligando que los estabilice, a bajas concentraciones. La estabilidad de las partículas disminuye con el tamaño debido a la mayor energía de superficie, salvo excepciones como los casos de clústeres con “números mágicos”. Por este motivo la concentración de las disoluciones de NPs y clústeres debe mantenerse baja, lo que limita la velocidad de la reacción que catalizan. Para resolver este problema, NPs y clústeres pueden ser anclados en soportes sólidos que las estabilicen, formando catalizadores heterogéneos. La fuerte interacción entre la partícula y el soporte permiten el aislamiento de sitios catalíticamente activos unos de otros, minimizando las interacciones entre ellos de modo que se previene una posible descomposición de la partícula y se favorece, por tanto, el mantenimiento de la actividad catalítica. Sin embargo, el completo control sintético de este tipo de catalizadores es todavía un reto. Distintos óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , etc.),¹³ carbón activo y, más recientemente, el grafeno,¹⁴ son usados como soportes para dispersar partículas metálicas debido a su elevada superficie. Como ya se ha mencionado, materiales meso- y microporosos como zeolitas o MOFs son soportes muy interesantes, con elevada relación superficie/volumen, que además de permitir aumentar la carga del metal en el catalizador también proporcionan efectos de confinamiento que favorecen las reacciones químicas.

Recientemente, nuestro grupo ha desarrollado técnicas de síntesis de clústeres metálicos dentro de sólidos nanoporosos como zeolitas¹⁵ y MOFs.¹⁶ Estos sólidos actúan como “nanoreactores” que conducen a una síntesis precisa de clústeres o monoátomos, y los estabilizan sin interacciones fuertes.

Además, las interacciones con el sólido pueden emular el efecto de los ligandos orgánicos. Esto, junto con las interacciones *host-guest* similares a las de las enzimas, hacen a los materiales híbridos clústeres-MOF catalizadores heterogéneos muy prometedores.

1.4 Síntesis de clústeres metálicos.

Los métodos para sintetizar nanopartículas son relativamente antiguos. Por ejemplo, los colores de las vidrieras de las catedrales se deben a pequeñas nanopartículas de oro y plata de distintas formas y tamaños (Figura 1.4) que debido al cambio de sus propiedades ópticas al pasar a tamaño nanométrico presentan unos colores de gran belleza. En 1857, Michael Faraday realizó un experimento en el que formó pequeñas partículas de oro de color rojo tras tratar cloruro de oro con fósforo. Hoy en día, se preparan NPs de metales nobles siguiendo un proceso similar de reducción. Faraday fue el primero en proponer, basándose en su intuición, que este oro de color rojo estaba en forma de partículas muy pequeñas y que su color podía variar en función del tamaño, algo que posteriormente fue corroborado. Aunque es especulativo, es posible que Faraday consiguiera sintetizar clústeres en sus experimentos más diluidos. Sin contar estos experimentos aislados y remotos, los métodos específicos para sintetizar clústeres metálicos, se empezaron a desarrollar en la década de los 80. Los métodos de síntesis se pueden dividir en: *top-down* (de arriba abajo) y *bottom-up* (de abajo arriba). Los primeros

consisten en la formación de clústeres a partir de materiales *bulk* o NPs y los últimos, en la agregación a partir de sales o compuestos organometálicos.



Figura 1.4. Vidrieras de la catedral de León. Los colores del vidrio se deben a nanopartículas de oro y plata de distintos tamaños y formas.

Los metales de la “tríada relativista” (oro, platino y mercurio) tienen un número atómico elevado ($Z = 79, 80$ y 81 respectivamente) lo que hace que el orbital $6s$ se contraiga mientras que el orbital lleno $5d$ se expande debido a efectos relativísticos.² Este efecto hace que los átomos de estos elementos formen enlaces metal-metal relativamente fuertes a través de fuerzas de interacción tipo London y explican su tendencia a aglomerar espontáneamente en disolución para formar clústeres relativamente estables. Metales que no se encuentran en la tríada relativista como el Rh, Ir, Pd, Ag,

Ni o Cu también pueden formar clústeres metálicos aunque su síntesis es más complicada.¹⁷

La síntesis de clústeres metálicos sin ligandos puede clasificarse en cuatro grupos principales: 1) aterrizaje suave o *soft-landing* de clústeres seleccionados por su masa en soportes cristalográficamente puros; 2) electroquímicamente a partir de placas metálicas; 3) agregación-disgregación química en disolución; y 4) reducción química de metales soportados. Mientras que los dos primeros métodos permiten la preparación de clústeres con atomicidad y carga precisas que son muy útiles para estudios mecanísticos y de especies activas, solamente los dos últimos métodos permiten la preparación de clústeres a gran escala, lo que es imprescindible para su aplicación, si bien el control de la atomicidad es más difícil.

1.4.1 *Soft-landing* (aterrizaje suave).

El impacto de la radiación laser sobre la superficie de un metal en alto vacío arranca clústeres con distinta carga y tamaño. Entonces, los clústeres con la atomicidad deseada se seleccionan con un espectrómetro de masas de cuadrupolo y se depositan en los soportes sin modificación alguna en su naturaleza.¹⁸ Esta técnica permite un control exquisito sobre la atomicidad del clúster pero las bajas cantidades de material que pueden ser preparadas de esta forma las hacen útiles solamente para medidas *in situ* como catalizadores modelo. Como soportes, han sido empleados, entre otros, óxidos de magnesio,¹⁹⁻²⁰ titanio,²¹ y aluminio²².

1.4.2 Técnicas electroquímicas.

Esta técnica consiste en la preparación de clústeres metálicos por electrólisis galvanostática en una celda convencional de tres electrodos (siendo uno de ellos el del metal deseado). Se pueden preparar los clústeres con una distribución estrecha de tamaño en disolventes polares (agua o acetonitrilo) a partir de placas metálicas. Estos clústeres son “atrapados” por estabilizantes presentes en la disolución como polivinil pirrolidona (PVP)²³ o sales de amonio cuaternarias,²⁴ y entonces son reducidos a estado metálico.²⁵⁻
²⁶ De esta forma, se preparan clústeres muy pequeños de 2 o 3 átomos que pueden ser depositados, por ejemplo, en nanotubos de carbono funcionalizados.²⁷⁻²⁸

1.4.3 Agregación o disgregación química en disolución.

Los clústeres se pueden preparar en disolución por agregación de átomos a partir de sales metálicas o compuestos organometálicos con un agente reductor. Se pueden formar clústeres metálicos con una distribución de tamaños estrecha empleando como estabilizadores aniones cloruro²⁹⁻³⁰ o alquinos,³¹ entre otros, en condiciones de alta dilución. La reducción del metal en presencia de estabilizantes como micelas evita la disgregación de los clústeres.³²⁻³³ Por ejemplo, los dendrímeros de segunda y cuarta generación de poliamidoamina con terminaciones hidroxilo (PAMAM-OH-2

y PAMAM-OH-4) permiten preparar clústeres de oro *in situ* por reducción de HAuCl_4 con NaBH_4 , disueltos en mezclas agua/alcohol. El número de átomos de oro en el clúster depende exclusivamente de la concentración y del tipo de dendrímero empleado y no de la cantidad relativa de precursor, agente reductor o tiempo de reacción.³⁴

Conceptualmente opuesto, los clústeres pueden ser formados también por disgregación de nanopartículas metálicas usando ácidos o agentes coordinantes a alta temperatura. Este proceso es termodinámicamente desfavorable pero puede ser llevado a cabo exitosamente bajo control cinético con los reactivos apropiados. La concentración de clústeres tiene que ser baja para evitar la agregación, sin embargo, el empleo de aditivos puede ayudar a estabilizar clústeres en concentraciones útiles para su aplicación catalítica. Distintas moléculas pueden actuar como estabilizantes de clústeres: disolventes, polímeros, sales y moléculas orgánicas. Por ejemplo, nanopartículas coloidales de oro de 5 y 10 nm (<10 micromolar en solución acuosa) liberan clústeres subnanométricos al tratarlos con ácido clorhídrico.³⁵ La búsqueda de agentes dispersantes más benignos ha llevado al descubrimiento de que biomoléculas como los aminoácidos, los péptidos, las proteínas y el ADN³⁶ son capaces de liberar clústeres a partir de nanocristales.

Un caso especial de formación de clústeres en disolución que vale la pena mencionar es la formación *in situ* en condiciones de reacción, a partir de precursores como sales, nanopartículas y complejos organometálicos.^{30,37-38} Este fenómeno, aunque no puede ser considerado un método de síntesis como tal, ya que los clústeres se forman *in situ* durante las reacciones orgánicas, es

común y en ocasiones los clústeres producidos de este modo son los catalizadores reales de las reacciones. Por esta razón, es importante analizar lo que realmente ocurre en el transcurso de la reacción para poder diseñar catalizadores más eficientes.

1.4.4 Reducción sobre soportes sólidos.

La incorporación de metales en soportes sólidos seguida por un proceso de reducción controlado es, con mucho, el método más empleado para preparar clústeres metálicos subnanométricos en grandes cantidades. El soporte actúa como un espaciador, estabilizando el clúster y evitando una mayor aglomeración con cantidades de metales apropiadas y condiciones de reacción cuidadosamente controladas. Un amplio número de materiales sólidos pueden ser empleados como soportes para la incorporación de precursores metálicos y reducción a clústeres, tanto en *bulk* como en forma nanocristalina, incluyendo silica,³⁹⁻⁴³ titania,⁴⁴⁻⁴⁵ titaniosilicalita,⁴⁶ óxido de hierro,⁴⁷⁻⁴⁸ zirconia,⁴⁹ ceria,⁵⁰ nanotubos de carbono,⁵¹ y polímeros,⁵² entre otros.^{15,53-54}

Típicamente, el sólido se trata con una disolución acuosa de sal metálica y el metal es incorporado a este por impregnación o intercambio catiónico. El material resultante se seca y se calcina en un flujo de hidrógeno diluido en un inerte (o solo calcinación para soportes con propiedades redox como el óxido de cerio). Dentro de este tipo, un caso particular es la encapsulación y formación de clústeres metálicos (Cu, Au, Pd, Pt) dentro de

un *film* de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), donde los grupos hidroxilo del polímero actúan como agentes reductores y los clústeres se forman durante el proceso de curado para formar *films* transparentes.⁵⁵ Si se añade un agente reductor externo a la mezcla del prepolímero, como el aditivo orgánico carvacrol puede producirse la agregación hasta nanopartículas.

En cualquier caso, hay que tener en cuenta que la caracterización y cuantificación de los clústeres pequeños es generalmente más difícil en soportes sólidos que en disolución, a pesar de emplear una combinación de distintas técnicas de caracterización.

1.5 Propiedades fisicoquímicas y técnicas de caracterización de los clústeres.

Debido a su pequeño tamaño, la atomicidad, carga y topología de los clústeres es difícil de determinar y solo puede ser abarcada por una combinación racional de distintas técnicas de caracterización. Las técnicas de caracterización se escogen en base al metal a analizar, el tamaño del clúster, la carga (aniónico, neutro o catiónico), y el estado físico (disuelto o soportado). Además de las técnicas mencionadas a continuación, los métodos computacionales son una herramienta importante para la caracterización de clústeres metálicos. Los cálculos mecano-cuánticos ayudan a identificar las conformaciones energéticamente más favorables junto con la atomicidad y la carga de los clústeres, ya que su bajo peso molecular permite cálculos intensivos de la estructura del clúster.

1.5.1 Propiedades fisicoquímicas de los clústeres.

Las propiedades fisicoquímicas de los clústeres metálicos son resultado de su tamaño extremadamente pequeño. Los efectos cuánticos aparecen en los materiales cuando el tamaño se encuentra en el rango *nano* (<100 nm). Los clústeres están formados por un pequeño número de átomos y, al contrario que las nanopartículas, tienen un comportamiento molecular, lo que significa que sus estados electrónicos son discretos (en NPs son semicontinuos y en materiales *bulk*, bandas continuas) lo que favorece las interacciones con los orbitales de las moléculas orgánicas, mejorando sus propiedades catalíticas. Este comportamiento molecular es lo que hace que los clústeres presenten fluorescencia debido a la excitación de un electrón desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) al orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). Esta propiedad, en combinación con el modelo de Jellium,^{28,56} permite la caracterización de la atomicidad de los clústeres con alta precisión empleando espectroscopia UV-vis y fluorescencia.

1.5.2 Espectrofotometría de absorción ultravioleta–visible (UV–Vis) y de emisión (fluorescencia).

La espectroscopia UV-vis es un método simple y rápido que permite determinar la presencia de clústeres en disolución y en sólidos soportados (usando el modo de reflectancia difusa). La aparición de bandas de absorción en las regiones UVA y azul pueden ser indicativas de la presencia de clústeres, con orbitales de valencia definidos, en contraste con las nanopartículas que presentan bandas de plasmón en distintas regiones dependiendo del metal. El modelo de Jellium,^{28,56} permite calcular el número de átomos del clúster, N , a partir de la expresión $N = (E_F/E_g)^3$ donde E_F representa el nivel de Fermi (valor tabulado para cada metal) y E_g la diferencia energética entre el HOMO-LUMO que se obtiene a partir del espectro UV-vis. Por tanto, la longitud de onda de absorción está directamente correlacionada con la atomicidad y viceversa. La emisión complementaria (fluorescencia) evita el posible enmascaramiento o interferencia por parte de otras especies que absorben en el UV-vis, como moléculas orgánicas y otros compuestos metálicos, ya que los clústeres tienen la particularidad de comportarse como puntos cuánticos. Por lo tanto, la irradiación de los clústeres en su correspondiente longitud de onda de absorción produce bandas claras de emisión, cosa que no ocurre con la mayoría de moléculas orgánicas y precursores metálicos, incluyendo nanopartículas.

1.5.3 Espectrometría de masas.

La ionización por electrospray acoplada a espectrometría de masas (*Electrospray Ionization-Mass Spectroscopy*, ESI-MS) con detectores de cuadrupolo se emplea comúnmente para determinar la fórmula empírica de los clústeres metálicos en disolución. Para muestras sólidas se emplea la desorción/ionización laser asistida por matriz, acoplada a un detector de masas de tiempo de vuelo (MALDI-TOF). Los patrones isotópicos de los metales actúan como una huella dactilar que ayudan en la asignación de valores másicos y la determinación de la atomicidad del clúster. Los metales con masa elevada son más fáciles de caracterizar por esta técnica ya que los clústeres están más separados de otras especies como complejos organometálicos.

1.5.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

El reciente desarrollo de microscopios electrónicos muy potentes con resolución atómica (<0.1 nm) permite su uso en caracterización de clústeres, sobre todo en aquellos formados por metales pesados que tienen muy buena respuesta al haz de electrones en campo oscuro. Las técnicas de *High Resolution-Transmission Electron Microscopy* (HR-TEM) y *High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy* (HAADF-STEM) son aplicadas rutinariamente a la determinación de nanopartículas

metálicas soportadas y clústeres en el régimen cercano al nanómetro. Para clústeres ultra pequeños de pocos átomos, se debe emplear la técnica HR-TEM de aberración corregida.

1.5.5 Difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD).

Quizás la técnica más potente para caracterizar la estructura de cualquier compuesto químico, y también de los clústeres, es la difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, para clústeres metálicos sin ligandos requiere la presencia de una matriz cristalina que contenga el clúster y la obtención de monocristales apropiados para difracción. De este modo, se ha conseguido recientemente la caracterización de clústeres de paladio⁵⁷ y platino⁵⁸.

1.5.6 Otras técnicas de caracterización.

Otras técnicas de caracterización complementan a las mencionadas anteriormente. Por ejemplo, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una técnica de superficie cuantitativa de gran utilidad que permite determinar la composición y el estado de oxidación del clúster metálico soportado e incluso en disolución.^{25,59}

La dispersión dinámica de luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS) y las medidas del potencial zeta han sido empleadas desde hace tiempo para

determinar el tamaño y la carga de nanopartículas coloidales respectivamente.⁶⁰ Recientes avances en la técnica han permitido la determinación del tamaño y carga de clústeres metálicos subnanométricos, hasta un límite de resolución de 0.4 nm. Generalmente, deben ser empleados disolventes polares como agua, alcoholes o disolventes amida (DMF o NMP).

Técnicas de sincrotrón como XANES y la relacionada EXAFS pueden dar información relevante acerca del entorno de coordinación del metal y el estado de oxidación, y se han empleado para la determinación de clústeres en soportes sólidos.⁶¹ Sin embargo, la determinación de clústeres metálicos sin ligandos en disolución con estas técnicas es difícil, ya que las condiciones altamente diluidas (típicamente micro- o nanomolar) están lejos de los límites de detección del instrumento (aproximadamente milimolar).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es un método de caracterización muy potente, especialmente si se usa *in situ* con moléculas sonda (CO, piridina, CO₂, etc.) o incluso en condiciones de reacción. Esta técnica puede dar información sobre el estado de oxidación, la agregación, coordinación y fuerza del centro catalítico en el nanoclúster.¹⁹

1.6 Aplicaciones catalíticas de los clústeres metálicos.

Además de aplicaciones en óptica y biomedicina, la catálisis es el campo donde los clústeres metálicos podrían tener una mayor aplicación. Sin

embargo, la dificultad para obtener clústeres sin ligandos bien definidos y en gran cantidad, ha impedido la exploración de aplicaciones catalíticas. En la industria química se llevan empleando desde hace mucho tiempo mezclas de clústeres soportados como catalizadores. Avances recientes han permitido la especiación de clústeres catalíticamente activos y la mejora en la síntesis de estas especies con distribuciones más estrechas.^{15,62}

Una aplicación inmediata de los clústeres en catálisis es en aquellas reacciones donde los átomos metálicos insaturados en las esquinas, vértices y terrazas de las nanopartículas juegan un papel fundamental durante la catálisis. Cuanto más pequeña sea la nanopartícula, más átomos insaturados tendrá y mayor será su actividad catalítica, y por tanto, los clústeres con todos sus átomos expuestos deberían ser catalizadores excepcionales.^{52,63}

En otros casos, los clústeres presentan propiedades catalíticas distintas que las nanopartículas, sin nada que ver con el aumento de superficie, sino con la naturaleza molecular del clúster. Por ejemplo, en la epoxidación de estireno y propileno o la oxidación selectiva de diversos alcoholes con oxígeno catalizadas por clústeres de oro, las nanopartículas son totalmente inactivas.^{45-46,50,52} Otros ejemplos de esta clara diferenciación reactiva entre clústeres y NPs son la hidrosililación de alquinos Markovnikov catalizada por clústeres de Pt₃³⁷ y las reacciones de acoplamiento C-C (Heck, Suzuki, Sonogashira) catalizadas por clústeres de Pd₃₋₄ estabilizadas por H₂O, que describiremos en esta tesis.⁶⁴

Como se comentó anteriormente, clústeres bien definidos preparados por *soft-landing* en sólidos prístinos pueden proveer información valiosa acerca de las propiedades catalíticas de un determinado clúster para una

reacción, y complementar los estudios con clústeres soportados o formados *in situ* en condiciones de reacción. De este modo, el número de clústeres activos puede ser maximizado a través de una modificación del proceso de síntesis. La formación *in situ* de clústeres durante la reacción a partir de precursores metálicos (sales, complejos o nanopartículas) a veces produce catalizadores extremadamente activos en cantidades muy pequeñas (ppm). La dificultad de caracterizar estas especies ha hecho que este tipo de catalizadores esté poco desarrollado. Este efecto fue observado para la hidrogenación de benceno con rodio⁶⁵ y para la reacción en un paso de acilación e hidratación de alquinos asistida por ésteres,³⁰ donde sin importar la sal,⁶⁶ complejo⁶⁷⁻⁶⁸ o nanopartícula³⁵ de oro que se añade a la reacción, solamente pequeñas cantidades (ppm o ppb) de clústeres de Au₃₋₅ generados *in situ* en las condiciones de reacción catalizan la reacción a temperatura ambiente con *turnover number* (TON) hasta diez millones (10⁷) y *turnover frequency* (TOF) hasta 10⁵ h⁻¹.³⁰ Aún más sorprendente es el cambio de selectividad que se produce en la hidrosililación de alquinos catalizada por platino (capítulo 3 de esta tesis): los clústeres de Pt₃ catalizan selectivamente la reacción Markovnikov, mientras que los átomos de Pt favorecen la selectividad habitual *anti*-Markovnikov.³⁷ La sensibilidad atómica de esta y otras reacciones ilustran el gran potencial de los clústeres metálicos para catalizar reacciones de manera altamente eficiente y selectiva, aproximándose a la velocidad de las enzimas. Por otro lado, la cantidad extremadamente pequeña de metal que se emplea, hace que se produzca un gran ahorro económico, medioambiental y energético.

1.7 Referencias.

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. **1984**.
2. Leyva-Pérez, A.; Corma, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 614.
3. Davy, H., VIII. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1817**, *107*, 77-85.
4. Döbereiner, J. W., Neu Entdeckte Merkwürdige Eigenschaften des Platin-suboxyds, des Oxydirten Schwefel-Platins, und des Metallischen Platin-staubes. *Ann* **1823**, 269-274.
5. Van Leeuwen, P. W., *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Springer Science & Business Media: 2006.
6. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press: 2000.
7. Fersht, A., A guide to enzyme catalysis and protein folding. *Structure and mechanism in protein science* **1999**, 508-539.
8. Delmon, B.; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Handbook of heterogeneous catalysis. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* **1997**, 264.
9. Astruc, D., *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons: 2008.
10. Haruta, M., Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discussions* **2011**, *152* (0), 11-32.
11. Lu, Y.; Chen, W., Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3594-623.
12. Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T., Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (8), 1740-1748.
13. Heiz, U.; Bullock, E. L., Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (4), 564-577.
14. Sun, S.; Zhang, G.; Gauquelin, N.; Chen, N.; Zhou, J.; Yang, S.; Chen, W.; Meng, X.; Geng, D.; Banis, M. N.; Li, R.; Ye, S.; Knights, S.; Botton, G. A.; Sham, T.-K.; Sun, X., Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
15. Liu, L.; Diaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepcion, P.; Corma, A., Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (1), 132-138.

16. Fortea-Perez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Perez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (7), 760-766.
17. Lu, Y.; Wei, W.; Chen, W., Copper nanoclusters: Synthesis, characterization and properties. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57* (1), 41-47.
18. Tyo, E. C.; Vajda, S., Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (7), 577-588.
19. Yoon, B.; Hakkinen, H.; Landman, U.; Worz, A. S.; Antonietti, J. M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U., Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO. *Science* **2005**, *307* (5708), 403-7.
20. Daniel, M.-C.; Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 293-346.
21. Dollinger, A.; Stolch, L.; Luo, Y.; Beck, M.; Strobel, C. H.; Hagner, M.; Dilger, S.; Bein, M.; Polarz, S.; Gantefoer, G. F.; Kim, Y.-D.; Proch, S., Size-selected gold clusters on porous titania as the most "gold-efficient" heterogeneous catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (22), 11017-11023.
22. Lee, S.; Molina, L. M.; López, M. J.; Alonso, J. A.; Hammer, B.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Vajda, S., Selective Propene Epoxidation on Immobilized Au₆₋₁₀ Clusters: The Effect of Hydrogen and Water on Activity and Selectivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (8), 1467-1471.
23. Santiago Gonzalez, B.; Rodriguez, M. J.; Blanco, C.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A.; Gaspar Martinho, J. M., One step synthesis of the smallest photoluminescent and paramagnetic PVP-protected gold atomic clusters. *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 4217-21.
24. Vilar-Vidal, N.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Serra, C., Electrochemical Synthesis of Very Stable Photoluminescent Copper Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (38), 15924-15930.
25. Jeyabharathi, C.; Kumar, S. S.; Kiruthika, G. V.; Phani, K. L., Aqueous CTAB-assisted electrodeposition of gold atomic clusters and their oxygen reduction electrocatalytic activity in acid solutions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (16), 2925-8.

26. Rodríguez-Vázquez, M. J.; Blanco, M. C.; Lourido, R.; Vázquez-Vázquez, C.; Pastor, E.; Planes, G. A.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A., Synthesis of Atomic Gold Clusters with Strong Electrocatalytic Activities. *Langmuir* **2008**, *24* (21), 12690-12694.
27. Corma, A.; Concepcion, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; Lopez-Quintela, M. A.; Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A., Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (9), 775-81.
28. Buceta, D.; Busto, N.; Barone, G.; Leal, J. M.; Dominguez, F.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; Garcia, B.; Lopez-Quintela, M. A., Ag₂ and Ag₃ clusters: synthesis, characterization, and interaction with DNA. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (26), 7612-6.
29. Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. P., A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation. *Langmuir* **1993**, *9* (9), 2301-2309.
30. Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Dominguez, I.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 10⁽⁷⁾ at room temperature. *Science* **2012**, *338* (6113), 1452-5.
31. Maity, P.; Takano, S.; Yamazoe, S.; Wakabayashi, T.; Tsukuda, T., Binding Motif of Terminal Alkynes on Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (25), 9450-9457.
32. Buceta, D.; Piñeiro, Y.; Vázquez-Vázquez, C.; Rivas, J.; López-Quintela, M., Metallic Clusters: Theoretical Background, Properties and Synthesis in Microemulsions. *Catalysts* **2014**, *4* (4), 356-374.
33. Zhang, S.; Zhao, Y., Template Synthesis of Subnanometer Gold Clusters in Interfacially Cross-Linked Reverse Micelles Mediated by Confined Counterions. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3606-3613.
34. Zheng, J.; Zhang, C.; Dickson, R. M., Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (7), 077402.
35. Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Very Small (3–6 Atoms) Gold Cluster Catalyzed Carbon–Carbon and Carbon–Heteroatom Bond-Forming Reactions in Solution. *ChemCatChem* **2013**, *5* (12), 3509-3515.
36. Zhou, R.; Shi, M.; Chen, X.; Wang, M.; Chen, H., Atomically Monodispersed and Fluorescent Sub-Nanometer Gold Clusters Created by

Biomolecule-Assisted Etching of Nanometer-Sized Gold Particles and Rods. *Chem.--Eur. J.* **2009**, *15* (19), 4944-4951.

37. Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., A Ligand-Free Pt₃ Cluster Catalyzes the Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes with up to 106 Turnover Frequencies. *Chem.--Eur. J.* **2017**, *23* (7), 1702-1708.

38. Oliver-Messeguer, J.; Liu, L.; García-García, S.; Canós-Giménez, C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Doménech-Carbó, A.; Concepción, P.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Stabilized Naked Sub-nanometric Cu Clusters within a Polymeric Film Catalyze C–N, C–C, C–O, C–S, and C–P Bond-Forming Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3894-3900.

39. Beloqui Redondo, A.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A., Synthesis of sub-nanometer gold particles on modified silica. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (7), 2983-8.

40. Vilhanová, B.; Václavík, J.; Artiglia, L.; Ranocchiari, M.; Togni, A.; van Bokhoven, J. A., Subnanometer Gold Clusters on Amino-Functionalized Silica: An Efficient Catalyst for the Synthesis of 1,3-Diynes by Oxidative Alkyne Coupling. *ACS Catal.* **2017**, *7* (5), 3414-3418.

41. Maurizio, C.; Cesca, T.; Perotto, G.; Kalinic, B.; Michieli, N.; Scian, C.; Joly, Y.; Battaglin, G.; Mazzoldi, P.; Mattei, G., Core-shell-like Au sub-nanometer clusters in Er-implanted silica. *Nanoscale* **2015**, *7* (19), 8968-77.

42. Sarkar, B.; Pendem, C.; Sivakumar Konathala, L. N.; Tiwari, R.; Sasaki, T.; Bal, R., Cu nanoclusters supported on nanocrystalline SiO(2)-MnO(2): a bifunctional catalyst for the one-step conversion of glycerol to acrylic acid. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (68), 9707-10.

43. Chen, G.; Yang, H.; Wu, B.; Zheng, Y.; Zheng, N., Supported monodisperse Pt nanoparticles from [Pt₃(CO)₃(μ₂-CO)₃]₅₂- clusters for investigating support-Pt interface effect in catalysis. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (35), 12699-12705.

44. Fujitani, T.; Nakamura, I.; Akita, T.; Okumura, M.; Haruta, M., Hydrogen Dissociation by Gold Clusters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (50), 9515-9518.

45. Bhattacharjee, R.; Datta, A., Supported Sub-Nanometer Gold Cluster Catalyzed Transfer Hydrogenation of Aldehydes to Alcohols. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (42), 24449-24456.

46. Huang, J.; Akita, T.; Faye, J.; Fujitani, T.; Takei, T.; Haruta, M., Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (42), 7862-7866.

47. Liu, Y.; Jia, C. J.; Yamasaki, J.; Terasaki, O.; Schuth, F., Highly active iron oxide supported gold catalysts for CO oxidation: how small must the gold nanoparticles be? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (33), 5771-5.
48. Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J., Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. *Science* **2008**, *321* (5894), 1331-1335.
49. Bi, Q. Y.; Du, X. L.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N., Efficient subnanometric gold-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (21), 8926-33.
50. Abad, A.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H., A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44* (26), 4066-4069.
51. Alves, L.; Ballesteros, B.; Boronat, M.; Cabrero-Antonino, J. R.; Concepción, P.; Corma, A.; Correa-Duarte, M. A.; Mendoza, E., Synthesis and Stabilization of Subnanometric Gold Oxide Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Catalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (26), 10251-10261.
52. Huang, J.; Haruta, M., Heterogeneous Catalysis by Gold Clusters. In *Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2014; pp 397-424.
53. Goel, S.; Zones, S. I.; Iglesia, E., Encapsulation of metal clusters within MFI via interzeolite transformations and direct hydrothermal syntheses and catalytic consequences of their confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (43), 15280-90.
54. Serykh, A. I.; Tkachenko, O. P.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B.; Beneke, M.; Jaeger, N. I.; Schulz-Ekloff, G., Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX [italic v (to differentiate from Times ital nu)]ia stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5647-5652.
55. Oliver-Meseguer, J.; Dominguez, I.; Gavara, R.; Domenech-Carbo, A.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., The wet synthesis and quantification of ligand-free sub-nanometric Au clusters in solid matrices. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (6), 1116-1119.
56. Huseyinova, S.; Blanco, J.; Requejo, F. G.; Ramallo-López, J. M.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A., Synthesis of Highly Stable Surfactant-free Cu₅Clusters in Water. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (29), 15902-15908.

57. Fortea-Pérez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 760.
58. Marta, M.; A., R. C. M.; Jesús, F. S.; Alejandro, V. M.; Mercedes, B.; Antonio, L. P.; Avelino, C.; C., H. G. J.; Miguel, L. H.; J., C. J.; Giulio, R.; Alberto, C.; Donatella, A.; Emilio, P., Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall Pt₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6186-6191.
59. Gonzalez-Arellano, C.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H.; Iglesias, M.; Sanchez, F., Catalysis by gold(I) and gold(III): a parallelism between homo- and heterogeneous catalysts for copper-free Sonogashira cross-coupling reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (9), 1536-8.
60. Sonavane, G.; Tomoda, K.; Makino, K., Biodistribution of colloidal gold nanoparticles after intravenous administration: effect of particle size. *Colloids Surf., B* **2008**, *66* (2), 274-80.
61. Anderson, D. P.; Alvino, J. F.; Gentleman, A.; Qahtani, H. A.; Thomsen, L.; Polson, M. I. J.; Metha, G. F.; Golovko, V. B.; Andersson, G. G., Chemically-synthesised, atomically-precise gold clusters deposited and activated on titania. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (11), 3917-3929.
62. Moliner, M.; Gabay, J. E.; Kliewer, C. E.; Carr, R. T.; Guzman, J.; Casty, G. L.; Serna, P.; Corma, A., Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (48), 15743-15750.
63. Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Theoretical and Experimental Insights into the Origin of the Catalytic Activity of Subnanometric Gold Clusters: Attempts to Predict Reactivity with Clusters and Nanoparticles of Gold. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (3), 834-844.
64. Leyva-Perez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marques, P.; Corma, A., Water-stabilized three- and four-atom palladium clusters as highly active catalytic species in ligand-free C-C cross-coupling reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (44), 11554-9.
65. Bayram, E.; Linehan, J. C.; Fulton, J. L.; Roberts, J. A. S.; Szymczak, N. K.; Smurthwaite, T. D.; Özkar, S.; Balasubramanian, M.; Finke, R. G., Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Derived from [RhCp*Cl₂]₂? In Operando XAFS, Kinetic, and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for

Subnanometer Rh₄ Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (46), 18889-18902.

66. Wang, W.; Xu, B.; Hammond, G. B., Efficient Synthesis of γ -Keto Esters through Neighboring Carbonyl Group-Assisted Regioselective Hydration of 3-Alkynoates. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (4), 1640-1643.

67. Ghosh, N.; Nayak, S.; Sahoo, A. K., Gold-Catalyzed Regioselective Hydration of Propargyl Acetates Assisted by a Neighboring Carbonyl Group: Access to α -Acyloxy Methyl Ketones and Synthesis of (\pm)-Actinopolymorphol B. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (2), 500-511.

68. Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Perez, A.; Al-Resayes, S. I.; Corma, A., Formation and stability of 3-5 atom gold clusters from gold complexes during the catalytic reaction: dependence on ligands and counteranions. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (71), 7782-7784.

Capítulo 2. Objetivos

El objetivo principal de la presente tesis es el estudio de los clústeres y átomos aislados de platino como catalizadores para reacciones químicas de interés en química industrial. Los objetivos específicos que se han seguido en la tesis son:

1. Búsqueda y evaluación de reacciones químicas susceptibles de ser catalizadas por clústeres y átomos aislados de platino.
2. Estudio y caracterización de las especies activas de platino en condiciones de reacción, formadas *in situ* a partir de los precursores actuales (sales y complejos de Pt(0), Pt(II) y Pt(IV)).
3. Estudio del efecto del precursor, los aditivos y las condiciones de reacción para encontrar las condiciones óptimas de formación de los clústeres y átomos aislados.
4. Estudio mecanístico de la formación del clúster o átomos aislados, y de la reacción que catalizan.
5. Estudio de la generalidad de los clústeres y átomos aislados de platino como catalizadores para reacciones orgánicas relacionadas, basado en la información reunida.
6. Diseño de catalizadores, preferiblemente heterogéneos, más eficientes, con mejor actividad y selectividad.

La motivación para llevar a cabo la presente tesis viene de las observaciones previas de nuestro grupo de investigación de que los clústeres metálicos (de oro en primer lugar y más tarde de paladio) pueden formarse *in situ* en las condiciones de reacción a partir de precursores como sales metálicas y complejos organometálicos y, en ocasiones, son estos clústeres los verdaderos catalizadores para las reacciones. Los clústeres presentan una

actividad mejorada debido a su pequeño tamaño y a su mayor cantidad de sitios coordinativamente insaturados, y también una mayor selectividad debido a la homogeneidad en su tamaño y topología (todos los centros activos tienen una actividad similar). Estudiando la estructura exacta del clúster (atomicidad, carga, estado de oxidación, etc.) es posible diseñar nuevos catalizadores que sean más eficientes. El paso siguiente es sintetizar átomos aislados de platino, con un potencial enorme para catalizar reacciones de interés, y así poder abarcar todo el rango de tamaño, desde nanopartículas a átomos aislados, para un mismo metal.

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1	General.....	43
3.2	Técnicas instrumentales.....	43
3.3	Procedimientos experimentales.....	48
3.3.1	Hidrosililación de alquinos catalizada por clústeres y átomos aislados de Pt.	48
3.3.2.	Reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt y Pd.....	63
3.3.3.	Síntesis y caracterización de clústeres de Pt ₂ en un MOF.....	66
3.3.4	Formación de cianuros catalizada por Pt ₂ @MOF.....	68
3.3.5.	Metanación de CO ₂ catalizada por Pt ₂ @MOF.....	71
3.3.6.	Hidrogenación de olefinas ligeras catalizada por Pt ₂ @MOF.....	72
3.3.7.	Reacción de desplazamiento de gas de agua catalizada por Pt ₁	73
3.4.	Caracterización de compuestos orgánicos.....	78
3.5.	Referencias.....	96

3.1 General.

Los reactivos químicos que se han empleado en el desarrollo de esta tesis doctoral han sido obtenidos generalmente de casas comerciales (reactivos de partida, disolventes y catalizadores) y se han utilizado sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario. Los compuestos que se han sintetizado, ya sea para emplearlos como materiales de partida, catalizadores, o para demostrar la generalidad de la reacción, aparecen caracterizados junto con el procedimiento experimental que se ha seguido para obtenerlos.

3.2 Técnicas instrumentales.

A continuación se detallan las técnicas empleadas para llevar a cabo el seguimiento de las reacciones, la caracterización de los compuestos obtenidos y el análisis de las especies activas.

Cromatografía de gases (GC): Esta técnica se ha empleado principalmente para calcular el rendimiento de las reacciones y para los análisis cinéticos. El cálculo de los rendimientos se ha realizado mediante el método del patrón interno, añadiendo un compuesto patrón en cantidad conocida a la mezcla que no se consume en las condiciones de reacción. Al analizar las alícuotas se obtienen las áreas cromatográficas del patrón y del analito, y a partir del factor de respuesta de este (calculado mediante una recta de calibrado), se obtiene la concentración de analito presente en la muestra. Generalmente, el compuesto empleado como patrón interno en reacciones en disolución ha

sido el *n*-dodecano, mientras que para reacciones en fase gas se ha empleado N₂. Las medidas por cromatografía de gases de muestras líquidas se han realizado en un instrumento Bruker 430-GC equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) cuya fase estacionaria está constituida por un 5% de fenilmetilsilicona. Las medidas por cromatografía de gases de muestras gaseosas se han realizado en un instrumento Agilent micro GC equipado con columna Molsieve 5A utilizando Ar como gas portador y en un Agilent modelo 7820A equipado con una columna CP-SilicaPLOT 8567 (30 m x 0.32 mm x 4 μm).

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS): Esta técnica se ha empleado para caracterizar los productos que se forman en la reacción en base a la fragmentación de sus masas (huella dactilar de la molécula) por comparación con una base de datos. Estas medidas se han llevado a cabo con un instrumento Agilent 6890N equipado con una columna HP-5MS (30m x 0.25 mmm x 0.25 μm) cuya fase estacionaria está constituida por un 5% de fenilmetilsilicona y un detector 5973N.

Espectrometría de masas de alta resolución (HRMS): Esta técnica se ha empleado para obtener la masa exacta de los compuestos químicos (con precisión de 0.0001 uma). Se ha utilizado un equipo Waters XEVO QTOF MS equipado con una columna ACQUIM UPLC BEH C18 (1.7 mm x 2.1 mm x 100 mm).

Espectrometría de masas por MALDI-ToF: Esta técnica se ha empleado para analizar los clústeres formados *in-situ* en disolución durante las reacciones. Se ha utilizado un espectrómetro Shimadzu MALDI-ToF equipado con un

láser de nitrógeno con un paso de 3 nm de pulso de láser a 337 nm usando ácido cianohidrocínámico o ditranol como matriz.

Resonancia magnética nuclear (RMN o NMR): Esta técnica se ha empleado, por un lado, para caracterizar con exactitud los productos orgánicos formados en una reacción y, por otro, para cuantificar el rendimiento de dichos productos de reacción por ^1H NMR. En el último caso, los rendimientos se calcularon añadiendo una cantidad conocida de un patrón interno (generalmente dibromometano, que presenta un pico singlete correspondiente a dos protones a 4.95 ppm en CDCl_3), a partir del cálculo de las áreas correspondientes al patrón y a una señal conocida del compuesto a analizar, teniendo en cuenta los protones correspondientes. Los espectros NMR de ^1H , ^{13}C , DEPT, ^{19}F , etc. Se han adquirido con un instrumento Bruker Avance de 300 MHz usando como disolvente CDCl_3 , CD_3CN , D_2O , según se indique, que contiene tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia.

Espectroscopía ultravioleta-visible de absorción (UV-vis): Esta técnica se ha empleado para detectar la presencia de clústeres en disolución (o soportados en modo reflectancia difusa), y para estimar su tamaño mediante el modelo de Jellium. También se ha empleado para evaluar la estabilidad de los clústeres durante la reacción, registrando el espectro a distintos tiempos de reacción. Estos experimentos se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Varian modelo UV0811M209.

Espectroscopía ultravioleta-visible de emisión (fluorescencia): Esta técnica se ha empleado para confirmar la presencia de clústeres en disolución. Los espectros de fluorescencia se han registrado con un fluorímetro modelo LP S-220B (Photon Technology International) equipado con una lámpara de Xe de

75 W. Las medidas se realizaron al aire a temperatura ambiente en una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 cm.

Espectroscopía infrarroja (IR): Esta técnica se ha empleado para caracterizar catalizadores sólidos (tanto en su modo habitual, disuelto con KBr, como en pastillas autosoportadas para estudios con moléculas sonda: CO, piridina, etc.) y también productos de reacción (previamente disueltos en diclorometano y midiéndolos tras la evaporación del disolvente). Se ha empleado un espectrofotómetro Nicolet FTIR 710.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM): Se ha empleado para analizar el tamaño de las partículas soportadas en catalizadores sólidos, así como su dispersión y homogeneidad. El equipo empleado ha sido un JEOL 200 KeV del servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València.

Potencial Z: Esta técnica se ha empleado para medir la carga superficial de las partículas. Estas medidas se han llevado a cabo en agua con una concentración de 10 ppm en un instrumento Malvern Zetasizer Nano ZS.

Espectroscopía atómica de emisión por plasma de inducción acoplada (ICP-AES): Esta técnica se empleó para determinar el contenido metálico de catalizadores sólidos tras disgregarlos en disolución acuosa con una mezcla de ácidos (HCl, HNO₃, etc.). Se trabajó con un espectrómetro de emisión con fuente de plasma de inducción Varian 715-ES.

Análisis elemental (EA): Esta técnica se empleó para determinar la cantidad de C, H, N, O de los catalizadores basados en Metal-organic frameworks (MOFs) mediante un analizador elemental Fisons CHNS.

Análisis termogravimétrico (TGA): Esta técnica se ha empleado para estudiar la descomposición y la desorción de moléculas de los catalizadores sólidos con la temperatura. Los análisis se han llevado a cabo bajo atmósfera de N₂ seco con una termobalanza Mettler Toledo TGA/STDA 851 operando con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

Isotermas de adsorción-desorción: Esta técnica se ha empleado para medir el área superficial de los catalizadores. Las muestras fueron puestas a alto vacío (10⁻⁶ torr) a 70 °C durante 24 h antes del análisis. Se adsorbió N₂ a una temperatura de 77 K y se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el cálculo del área superficial a partir de las isotermas de adsorción. El equipo que se ha empleado para estos análisis es un Micromeritics ASAP2020.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS): Esta técnica se emplea para determinar el contenido metálico en la superficie de los catalizadores (profundidad 20 nm) y el estado de oxidación de dichos metales. Se utilizó un espectrómetro SPECS equipado con un analizador multicanal Phoibos 150MCD con radiación MgK α (1253.6 eV). Las energías de enlace se corrigieron referenciándolas respecto a la energía del pico C1s fijado a 284.5 eV.

La purificación de los compuestos orgánicos sintetizados se ha llevado a cabo mediante las técnicas de separación habituales: cromatografía (en columna o TLC preparativa), cristalización y destilación. La cromatografía en columna se ha efectuado generalmente utilizando sílice con 230 m²/g de área externa. La cromatografía preparativa en capa fina (TLC) se llevó a cabo utilizando placas de sílice de 20 cm x 20 cm en una cubeta

empleando como eluyente la mezcla de disolventes correspondiente (generalmente acetato de etilo, hexano y diclorometano). Las destilaciones se han llevado a cabo, generalmente, a vacío en un horno de bolas. Todos los compuestos obtenidos se han analizado por GC-MS, NMR (^1H , ^{13}C , DEPT, etc.), IR y HRMS y además se han comparado los resultados con los datos descritos la bibliografía siempre que ha sido posible.

3.3 Procedimientos experimentales

3.3.1 Hidrosililación de alquinos catalizada por clústeres y átomos aislados de Pt.

Síntesis de $\text{PtCl}_2/\text{SiO}_2$ 1% en masa de Pt (Tabla 4.1, entrada 13). Este catalizador se obtuvo por un método de impregnación a volumen de poro de una disolución acuosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SiO_2 nanocristalina comercial (superficie específica $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) seguido de secado durante 3 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente el catalizador se calcinó a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de aire durante 16 horas y posteriormente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de aire durante otras 7 horas.

Síntesis de los clústeres de Chini $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n = 3^1, 5^2, 10^3$). Se siguieron los procedimientos descritos en la bibliografía:

$\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{-10}$ se añadió una disolución de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en 2.5 ml de metanol sobre $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol). Esta mezcla se agitó durante 24 horas bajo atmósfera de CO y se filtró la suspensión. El sólido se lavó con agua, metanol y se secó a vacío.

$H_2[Pt_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3]_5$ se preparó disuelto en DMF calentando una disolución de H_2PtCl_6 (0.05 mmol) en 10 mL DMF a 50 °C durante 12 horas bajo atmósfera de CO. Se utilizó la disolución verde obtenida, suponiendo una concentración de 0.005 M.

$[NEt_4]_2[Pt_3(CO)_6]_3$ se preparó a partir de una disolución de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (0.25 mmol) en 5 ml de metanol con hidróxido sódico (NaOH, 5 mmol). La mezcla se agitó durante 24 horas bajo atmósfera de CO formando una disolución roja-violeta. Para aislar los clústeres, la disolución se filtró bajo atmósfera de N_2 y se añadió 100 mg de NEt_4Cl al filtrado para obtener un precipitado marrón que se lavó con metanol y se secó a vacío. Para purificarlo se cristalizó por difusión lenta de tolueno en THF concentrado.

Preparación del catalizador de Pt-silanopiridina (Figura 4.19). A una disolución de catalizador de Pt Karstedt (0.001 mmol) en 1 ml de tolueno se le añadió 2-(dimetilsilil)piridina (0.005 mmol). La disolución se dejó agitar a temperatura ambiente durante una hora hasta la aparición de color amarillo.

*Preparación del catalizador Pt/YNa 1% en masa.*⁴ 10 gramos de la zeolita Y sódica (NaY) se suspendieron en disolución acuosa (1 L) a 70 °C agitando durante 12 horas. Una disolución de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (0.01 M) se añadió durante ese tiempo a una velocidad de $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles de Pt/h. Tras la adición de 50 ml de esta disolución (0.197 g de la sal de Pt), la suspensión se agitó a 70 °C durante otras 12 horas. A continuación, el soporte se filtró y se resuspendió en 1 litro de agua desionizada a temperatura ambiente para eliminar nitratos, cationes intercambiados y precursor no intercambiado. Este procedimiento de filtrado y lavado se repitió dos veces. Tras esto, la zeolita se resuspendió en 250 ml de acetona a temperatura ambiente, se filtró de

nuevo y se resuspendió en 250 ml de dietil éter para mejorar el proceso de secado. El catalizador se calcinó a 300 °C en flujo de aire durante 2 horas. El contenido metálico del sólido se determinó por ICP-AES tras la disgregación del sólido en una mezcla acuosa, obteniendo un 0.8% en masa de Pt en la zeolita.

*Preparación del catalizador Pt₃/YNa 1% en masa.*⁵ El catalizador de Pt/YNa intercambiado y calcinado se introdujo en un matraz de fondo plano de 50 ml equipado con un septum y un globo donde se introdujo una atmósfera de CO calentando a 80 °C. Tras 20 horas, se evacuó y se añadió una nueva porción de CO (1 atmósfera) y la carbonilación continuó a 115 °C durante 50 horas más. Se obtuvo un sólido violeta pálido.

Procedimiento general de hidrosililación de alquinos catalizada por Pt. En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de disolvente (generalmente tolueno o 1,4-dioxano), 0.5 mmol del alquino correspondiente, 0.6 mmol del silano correspondiente (generalmente trietilsilano, HSiEt₃, 97 µl), 50 µl de dodecano como patrón interno y 2.5·10⁻⁵ mmol de catalizador de Pt, generalmente catalizador de Karstedt (Pt₂(dvds)₃). El vial se selló y se introdujo en un baño de silicona o en una placa de aluminio a la temperatura correspondiente, generalmente 110 °C, con agitación constante. Se tomaron alícuotas periódicamente (~25 µl) tras diluir en diclorometano o dietil éter (1.0 ml). Al final de la reacción, los productos se purificaron por cromatografía flash en columna o por TLC preparativa.

Estudio de las condiciones óptimas de reacción (Tabla 4.1). En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de disolvente, 0.5 mmol de fenilacetileno (56 µl), 0.6 mmol de trietilsilano

(HSiEt₃, 97 μl), dimetil fenilsilano (HSiMe₂Ph, 92 μl) o dimetil bencilsilano (HSiMe₂Bn, 95 μl) y 50 μl de dodecano como patrón interno. El vial se selló y se introdujo en un baño de aluminio a 110 °C con agitación constante durante 10 minutos tras los cuales se añadieron 2.5·10⁻⁵ mmol de catalizador de Karstedt (Pt₂(dvds)₃) 0.001 M en tolueno (25 μl). Para calcular el TOF se sacaron muestras durante los primeros minutos de reacción (1, 2, 4, 8 y 15 minutos). Los rendimientos se calcularon por GC empleando dodecano como patrón interno.

Estudio del tiempo de inducción con catalizadores de Pt de distinto estado de oxidación y atomicidad (Figura 4.2). En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de tolueno, 0.5 mmol de 1-octino (75 μl), 0.6 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 97 μl) y 50 μl de dodecano como patrón interno. El vial se selló y se introdujo en un baño de aluminio a 110 °C con agitación constante durante 10 minutos tras los cuales se añadieron 2.5·10⁻⁵ mmol de catalizador de Pt. Se sacaron alícuotas a distintos tiempos y se analizaron por GC.

Estudio por espectroscopia UV-vis de la mezcla de reacción (Figura 4.3).
Condiciones A: En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de 1,4-dioxano, 0.5 mmol de 1-octino (75 μl), 0.6 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 97 μl) y 2.5·10⁻⁵ mmol de catalizador de Pt Karstedt. El vial se selló y se introdujo en una placa de aluminio a 110 °C con agitación constante.
Condiciones B: En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de 1,4-dioxano, 0.5 mmol de 1-octino (75 μl), 0.6 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 97 μl) y 2.5·10⁻⁴ mmol de catalizador de Pt Karstedt. El vial se selló y se introdujo en una placa de aluminio a 60 °C con

agitación constante. *Blanco*: En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de 1,4-dioxano y $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol de catalizador de Pt Karstedt. El vial se selló y se introdujo en una placa de aluminio a 110 °C con agitación constante. Para los experimentos de absorción se analizó la reacción a baja conversión (5 minutos para A y 1 minuto para B) y al final de la reacción (1 hora) midiendo entre 800 y 200 nm. Las muestras a baja conversión se analizaron en emisión (fluorescencia), excitando a 250 nm.

Hidrosililación de 1-octino con clústeres de Chini (Figura 4.4). En un vial de vidrio de 2 ml equipado con un agitador magnético se introdujo 1 ml de 1,4-dioxano, 0.5 mmol de 1-octino (75 μ l), 0.6 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 97 μ l) y $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol (de Pt total) de catalizador de [Pt₃(CO)₆]_n²⁻. El vial se selló y se introdujo en un bloque de aluminio a 110 °C con agitación constante y se tomaron alícuotas a tiempos iniciales para medir la velocidad inicial.

Estabilidad de los clústeres de Chini por UV-vis (Figura 4.5). En una cubeta de cuarzo de 2 ml equipada con agitador magnético se introdujeron 1 ml de 1,4-dioxano, 0.5 mmol de 1-octino (75 μ l), 0.6 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 97 μ l) y $5 \cdot 10^{-4}$ mmol (Pt total) de H₂[Pt₃(CO)₃(μ -CO)₃]₅ registrando el espectro de absorción UV-vis entre 200 y 800 nm cada 5 minutos.

Estudio de los parámetros de activación de la hidrosililación (Tabla 4.2). En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de tolueno, 0.5 mmol de alquino, 0.5 mmol de trietilsilano (HSiEt₃, 82 μ l) o 0.125 mmol de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (23 μ l) y 50 μ l de dodecano como patrón interno. El vial se selló y se introdujo en un bloque de aluminio

a distintas temperaturas: 80, 95, 110 y 125 °C, con agitación constante durante 10 minutos tras los cuales se añadieron $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol de catalizador de Karstedt ($\text{Pt}_2(\text{dvds})_3$) 0.001 M en tolueno (25 μl). Para calcular la velocidad inicial se sacó muestra durante los primeros minutos de reacción (1, 2, 4, 8, 15, etc. minutos). Los rendimientos se obtuvieron por GC empleando dodecano como patrón interno. El cálculo de los parámetros de activación se obtuvo por la ecuación de Eyring-Polanyi:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Efecto de la adición de TEMPO en la selectividad (Tabla 4.3). Procedimiento similar al general, pero con la adición de 0.05 mmol de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oloxil (TEMPO, 7.9 mg), bien al comienzo de la reacción o tras 10 minutos.

Efecto de distintos fenilacetilenos en la velocidad de reacción (gráfico de Hammett, Figura 4.9). Procedimiento similar al general pero empleando fenilacetilenos sustituidos en posición *meta* o *para*. Se analizaron por GC alícuotas de los primeros minutos de reacción para calcular la velocidad inicial en cada caso. Se representó el logaritmo del cociente entre la velocidad inicial del fenilacetileno sustituido y el fenilacetileno frente al parámetro σ (Hammett) tanto para la selectividad α como para la β , y se ajustaron los puntos por un método de mínimos cuadrados para obtener el parámetro ρ .

Efecto de distintos silanos en la velocidad de reacción (gráfico de Hammett, Figura 4.10). Procedimiento similar al general pero con dimetilfenilsilanos sustituidos en posición *para* del anillo aromático. Se analizaron por GC

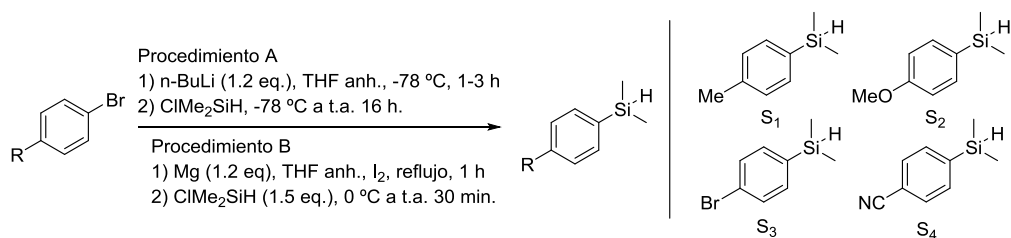
alícuotas de los primeros minutos de reacción para calcular la velocidad inicial en cada caso. Se representó el logaritmo del cociente entre la velocidad inicial del silano sustituido y el silano con H frente al parámetro σ (Hammett) tanto para la selectividad α como para la β , y se ajustaron los puntos por un método de mínimos cuadrados para obtener el parámetro ρ .

Efecto cinético isotópico (Kinetic Isotopic Effect, KIE) del fenilacetileno y del trietilsilano. Procedimiento similar al general empleando fenilacetileno deuterado en posición terminal (99% deuterio) y trietilsilano deuterado (DSiEt₃), respectivamente. Se analizaron las muestras en los primeros minutos de reacción y para calcular el KIE, en cada caso se dividió la velocidad inicial del compuesto sin deuterar por la del compuesto deuterado.

Experimentos competitivos con distintos alquinos (Tabla 4.4). Procedimiento similar al general para los experimentos individuales. En los experimentos competitivos se siguió un procedimiento similar al general, pero se introdujeron 0.25 mmol de cada alquino en lugar de 0.5 mmol de un solo alquino.

Síntesis de dimetilfenilsilanos para-sustituidos (Figura 4.10).⁶
Procedimiento A: (*4-metil*)-fenildimetil silano, Se diluyeron 7 mmol de 4-bromotolueno (1.2 g) en 30 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un agitador magnético. A esta disolución se añadieron 1.2 equivalentes de *n*-butillitio diluido en hexano (8.4 mmol) lentamente a -78 °C y se agitó durante 3 horas. Tras esto, se añadió a la mezcla ClMe₂SiH (0.97 g, 10 mmol), se llevó a temperatura ambiente y se mantuvo agitando durante 16 horas. Se empleó el mismo procedimiento para obtener (*4-bromo*)-fenildimetil silano con 1,4-dibromobenceno (3.0 g, 12.7

mmol) y las cantidades correspondientes de los demás reactivos. Procedimiento B: *(4-metoxi)-fenildimetil silano*, Se diluyeron 10 mmol de 4-bromoanisol (1.2 ml) en 30 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un agitador magnético, y se añadió polvo de Mg (290 mg, 12 mmol). Se añadieron dos cristales de yodo para catalizar la reacción de formación del reactivo de Grignard, y la reacción se puso a reflujo durante una hora en agitación constante y posteriormente se enfrió en un baño de hielo a 0 °C. Se añadió ClMe₂SiH (1.69 ml, 18.5 mmol), y la reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se empleó el mismo procedimiento para obtener *(4-ciano)-fenildimetil silano* usando 4-bromo benzonitrilo (1.84 g, 10 mmol). Los productos fueron purificados por cromatografía flash usando sílice como fase estacionaria y hexano como eluyente.



Experimento competitivo de silanos con 'scrambling'. El procedimiento empleado fue similar al general, pero en lugar de llevar a cabo la reacción con 0.6 mmol de un silano, se llevó a cabo con 0.3 mmol de DSiEt₃ y 0.3 mmol de HSiPr₃. Los productos se analizaron por GC-MS durante los primeros minutos de reacción.

Generalidad de la hidrosililación Markovnikov (Figura 4.17). En un vial de vidrio de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo 1 ml de disolvente (generalmente tolueno o 1,4-dioxano) 0.5 mmol del alquino correspondiente, 0.6 mmol del silano correspondiente y $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol de catalizador de Pt, generalmente catalizador de Karstedt ($\text{Pt}_2(\text{dvds})_3$). El vial se selló y se introdujo en un baño de silicona o en una placa de aluminio a la temperatura correspondiente, generalmente 110 °C con agitación constante. Para eliminar restos del isómero β -(*E*), difícil de separar por cromatografía se llevó a cabo la reacción de oxidación de Tamao-Fleming,⁷ selectiva para este isómero: al final de la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se añadió un equivalente de $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ como oxidante y se agitó durante una hora. Los productos se purificaron por cromatografía flash en columna o por TLC preparativa utilizando mezclas hexano:acetato de etilo como eluyente.

Síntesis del compuesto 30. La figura 3.1 muestra la síntesis paso a paso del reactivo de partida para la hidrosililación **9A**. A continuación se describen de manera detallada los pasos seguidos:

Síntesis de 2A. 26 mmol del compuesto comercial **1A** (5.4 g) se pusieron en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador magnético y se añadieron 100 ml de H_2SO_4 (96-98%). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente hasta la disolución del sólido blanco y entonces se enfrió a 0 °C. Entonces, 64 mmol de *N*-iodosuccinimida (NIS, 15.6 g) se añadió en porciones (con cuidado debido al burbujeo violento) y la mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Tras este tiempo, la mezcla se diluyó con agua y hielo, y se trató con una disolución acuosa de Na_2SO_3 hasta que no se observó más burbujeo (y hasta la desaparición del color

amarillo casi por completo). La mezcla se filtró en un embudo filtrante a vacío, y el sólido se lavó con agua y hielo. El sólido rosa pálido se utilizó directamente en el siguiente paso.

Síntesis de 3A. El sólido obtenido en el anterior paso se puso en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador magnético y se añadieron Cu_2O (400 mg, 20 mol%) y una disolución de NaOH (5.6 g, 140 mmol) en 120 ml de agua destilada. La mezcla se puso en un baño de aceite a 80 °C y se agitó durante 16 horas. Tras enfriarse, la mezcla se neutralizó con HCl (2 M) hasta pH ácido y entonces se trató con agua con hielo para precipitar el sólido, se filtró en un embudo de filtración a vacío, se lavó con agua con hielo y se secó a vacío. El sólido gris obtenido se empleó tal cual en el siguiente paso.

Síntesis de 4A. El sólido obtenido en el paso anterior se puso en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador magnético al que se añadieron K_2CO_3 (14.4 g, 104 mmol) y DMF (100 mL). Entonces, se añadió con cuidado yoduro de metilo (13.6 g, 96 mmol, PELIGRO: guantes especiales) y la mezcla se puso en un baño de aceite a 90 °C durante 4 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se diluyó con agua y se extrajo el compuesto deseado con acetato de etilo. Las fases orgánicas se secaron con sulfato sódico, se filtraron y se concentraron a vacío para dar un sólido amarillo. El sólido se redisolvió en la cantidad mínima de diclorometano (DCM) y se purificó por cromatografía en columna (hexano : acetato de etilo) para dar el producto final como un sólido blanco (6.4 g, 17 mmol, 65% de rendimiento en los tres pasos).

Síntesis de 5A. El compuesto **4A** (3.7 g, 10 mmol) se puso en un matraz de fondo redondo de 100 ml con agitador magnético y se añadieron PdCl₂PPh₃ (70.2 mg, 1 mol%), CuI (36.0 mg, 2 mol%), Et₃N (3.8 mL, 30 mmol), 1,4-dioxano (16 ml) y trimetilsililacetileno (1.83 ml, 13 mmol). La mezcla se agitó en un baño de aceite a 90 °C durante 16 horas en atmósfera de N₂. Tras enfriar, la mezcla se diluyó con dietil éter y se extrajo con HCl (2 M), agua (2 veces) y salmuera. Las fases orgánicas se secaron en sulfato sódico, se filtraron y se concentraron a vacío para dar un sólido que se purificó por cromatografía (5% de acetato de etilo en hexano) para dar el producto como un sólido naranja (3.0 g, 8.8 mmol, 88% rendimiento). Factor de retención (10% AcOEt/hexano) = 0.44.

Síntesis de 6A. El compuesto **5A** (3.0 g, 8.8 mmol) se disolvió con metanol (35 ml) en un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con agitador magnético y se le añadió K₂CO₃ (204 mg, 20 mol%). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, se diluyó con dietil éter (50 ml), se filtró y se concentró a vacío. El crudo resultante se purificó por cromatografía en columna (5% AcOEt/hexano) para obtener el producto final como un sólido blanco (1.8 g, 7.0 mmol, 79%). R_f (10% AcOEt/hexano) = 0.34.

Síntesis de 7A. Se puso LiAlH₄ (532 mg, 14 mmol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético y se añadieron 30 ml de dietil éter anhidro. La mezcla se enfrió a 0 °C y se añadió en porciones una disolución del compuesto **6A** (1.8 g, 7.0 mmol) en 30 ml de éter (PRECAUCIÓN: burbujeo violento). La mezcla se llevó a temperatura ambiente y se agitó por otros 10 minutos adicionales, tras los que se volvió a enfriar a 0 °C y se neutralizó con agua fría. Tras volver a alcanzar

temperatura ambiente, la mezcla se filtró en un embudo filtrante, se lavó el sólido con acetato de etilo y los filtrados combinados se lavaron con agua (2 veces), salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron a vacío para dar un líquido que se empleó sin purificar en el siguiente paso.

Síntesis de 8A. Se introdujo MnO₂ activado (9 g) en un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con agitador magnético y se añadieron 10 ml de DCM. Entonces se añadió una disolución de 7A en DCM y la mezcla se agitó a temperatura ambiente, siguiendo la reacción por TLC (20% AcOEt/hexano, típicamente 1 día de reacción). Al completarse la reacción, el sólido se filtró, se lavó con DCM y las fases orgánicas combinadas se concentraron a vacío para obtener un líquido marrón (1.0 g, 3.3 mmol, 47% rendimiento en los dos pasos).

Síntesis de 9A. Se introdujo CrCl₂ anhidro (1 g, 8.1 mmol, 6.5 equiv.) en un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con agitador magnético, secado previamente en un horno, se añadieron 10 ml de THF anhidro y se agitó la mezcla resultante. Entonces, se añadió 1,1-diiodoetano (705 mg, 2.5 mmol, 2 equivalentes) y el compuesto 8A, disuelto en THF (5 ml), y la reacción se siguió por TLC hasta la desaparición del material de partida (5% AcOEt/hexano, típicamente 1-2 horas de reacción). Se añadió dietil éter y la mezcla se extrajo con agua (dos veces, PRECAUCIÓN: solución crómica), salmuera, se secó sobre sulfato sódico y se concentró a vacío. El producto resultante se purificó por TLC preparativa (5% AcOEt/hexano) para obtener el compuesto deseado.

Síntesis de 30. El compuesto 9A se sometió a las condiciones generales de hidrosililación Markovnikov para obtener 30.

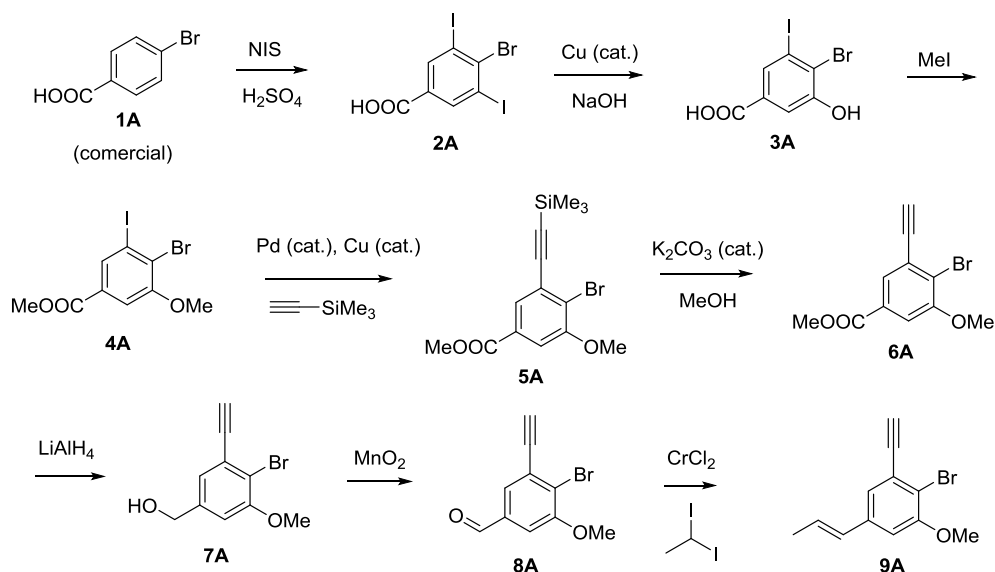


Figura 3.1. Síntesis paso a paso del compuesto **9A**.

Procedimientos para los acoplamientos en 'one-pot' (Figura 4.18). Tras la reacción de hidrosililación siguiendo el procedimiento general, las reacciones en *one-pot* se llevaron a cabo de la siguiente manera:

*Síntesis de 35:*⁸ Tras enfriar la disolución a temperatura ambiente se añadieron 1.5 equivalentes de benzaldehído y la base fosfaceno tBu-P₄ (20 mol%), manteniendo la mezcla en agitación durante una hora. La mezcla se diluyó en acetato de etilo y se lavó tres veces con una disolución concentrada de cloruro amónico. La fracción orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró por evaporación en rotavapor y el residuo fue purificado por cromatografía en columna.

Compuesto 36: 1 equivalente de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) se añadió a la mezcla de reacción con **35** y se agitó durante 1 hora. La reacción se purificó tras la evaporación del disolvente por cromatografía en columna.

*Compuesto 37:*⁹ Tras la hidrosililación, la disolución se puso en un baño de aceite a 80 °C y se transfirió a un vial con InCl₃ (5 mol%) y benzohidrol (1 equivalente) y se agitó durante 3 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se evaporó a vacío. El crudo resultante se purificó por cromatografía en columna con hexano como eluyente.

*Compuesto 38:*¹⁰⁻¹¹ Tras la hidrosililación, el disolvente se evaporó con el rotavapor y se añadió 1 ml de diclorometano. La mezcla resultante se enfrió a -78 °C y se transfirió a un vial con agitador magnético y 1 equivalente de AlCl₃. Entonces, se añadió el cloruro de acilo correspondiente (1 equivalente) y la reacción alcanzó temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante la noche. La reacción se neutralizó con carbonato potásico (10 wt%), se diluyó en 10 ml de acetato de etilo y se lavó con agua (2 veces). La fracción orgánica se secó con sulfato de magnesio, se evaporó el disolvente y se purificó por TLC preparativa.

*Compuesto 41:*¹² El compuesto **39** se obtuvo siguiendo el procedimiento habitual para la hidrosililación Markovnikov y el compuesto **40** se obtuvo siguiendo el procedimiento para obtener el producto **36**. Se eliminó el disolvente por evaporación a vacío y el crudo se transfirió a un vial con CuI (1 mol%), K₃PO₄ (2 equivalentes) y DMF (1 ml) y se calentó a 135 °C agitando durante 24 horas. La disolución se dejó enfriar, se diluyó con 10 ml de éter y se lavó con agua y salmuera. La fase orgánica se secó en sulfato de

magnesio, el disolvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía flash.

*Compuesto 42:*⁷ Se añadieron KF (2 equivalentes) y un exceso de CH₃CO₃H a la reacción tras la hidrosililación y se calentó a 110 °C durante 24 horas.

*Compuestos 43, 44 y 45:*¹³ La disolución tras la hidrosililación se dejó enfriar a temperatura ambiente y entonces el catalizador de Grubbs de 2^a generación (5 a 10 mol%) se añadió a la mezcla y se agitó entre 6 y 24 horas.

Hidrosililación catalizada por Pt/YNa y Pt₃/YNa 1 wt% (Figura 4.20). Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento general para la hidrosililación Markovnikov. En los experimentos de filtrado en caliente, tras 25 minutos de reacción, la mezcla se extrajo con una jeringuilla a la que se le acopló un filtro de teflón (0.45 µm) y rápidamente (antes de que se enfriara la reacción) se trasvasó a otro vial precalentado a 110 °C y equipado con un agitador magnético. Durante esta reacción se analizaron alícuotas periódicamente. Para la reutilización del catalizador, al final de la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó para decantar el sólido al fondo del vial. La fase líquida se decantó y el sólido se lavó 3 veces con 1 ml de DCM (centrifugando y decantando cada vez). Posteriormente el sólido se secó a vacío y se volvieron a introducir los reactivos y disolventes para llevar a cabo una nueva reacción.

Hidrosililación de alquenos (Figura 4.22a). De manera general, en un vial de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo el catalizador Pt²⁺@MOF 0.01 mol% (5·10⁻⁵ mmol Pt, 1.0 mg de catalizador), 1 ml de tolueno, 0.5 mmol de alcano y 0.6 mmol de silano. La reacción se calentó a 110 °C

durante 4-24 horas. Al finalizar la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró con Celite y se evaporó el disolvente a vacío. El crudo se disolvió en CDCl_3 y se le añadió 0.5 mmol de CH_2Br_2 como patrón interno y se calculó el rendimiento por ^1H NMR, comparando directamente con los espectros en la bibliografía.

Hidrosililación de alcoholes (Figura 4.22b). De manera general, en un vial de 2 ml equipado con agitador magnético se introdujo el catalizador Pt/YNa 1 wt% 0.01 mol% ($5 \cdot 10^{-5}$ mmol Pt, 1.0 mg de catalizador), 1 ml de 1,4-dioxano, 1 mmol de alcohol y 2 mmol de silano. La reacción se calentó a 110 °C durante 4-24 horas. Al finalizar la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró con Celite y se evaporó el disolvente a vacío. El crudo se disolvió en CDCl_3 y se le añadió 0.5 mmol de CH_2Br_2 como patrón interno y se analizó el rendimiento por ^1H NMR directamente comparando con los espectros en la bibliografía.

3.3.2. Reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt y Pd.

Síntesis de $M@EVOH$ ($M = \text{Pd}$ o Pt , Figura 5.1). Las pastillas de EVOH (2 mm de diámetro, 3 mm de longitud) con contenidos molares de etileno de 26 (EVOH26), 29 (EVOH29), 32 (EVOH32) y 44 (EVOH44) fueron suministradas por The Nippon Chemical Company (Osaka, Japón). 13 g de EVOH29 fueron disueltos inicialmente en 100 ml de una mezcla 1:1 en volumen de 1-propanol/agua destilada calentando a 75 °C en reflujo. Una vez que el copolímero fue completamente disuelto, la mezcla se dejó enfriar a

temperatura ambiente. Entonces, los precursores metálicos $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ o H_2PtCl_4 fueron añadidos a la disolución para obtener una carga metálica de $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ en polímero seco. La suspensión resultante se esparció en una placa de vidrio recubierta de Teflón empleando una barra recubridora de $200 \mu\text{m}$. Se determinó el grosor de la película mediante el uso de un micrómetro, obteniendo un valor promedio de $0.012 \pm 0.003 \text{ mm}$. Para evaluar la influencia del grosor del *film*, el porcentaje molar de etileno del EVOH y la radiación UV en la formación de clústeres metálicos, se prepararon diferentes materiales cambiando esos parámetros. Para evaluar la influencia del grosor se preparó un film con grosor $0.022 \pm 0.003 \text{ mm}$. El efecto de la composición del polímero se evaluó por la preparación de distintos precursores (EVOH26, EVOH32 y EVOH44) mediante el mismo procedimiento. El efecto de la radiación UV en la formación del clúster en las películas se evaluó mediante la exposición de los materiales M@EVOH a la radiación proveniente de una lámpara Heraeus NIQ 80/36U a 5 cm de distancia durante 15 minutos.

Imágenes digitales con fluorescencia (Figura 5.1). Las imágenes de los M@EVOH y EVOH de campo brillante y epi-fluorescencia se obtuvieron con un microscopio Nikon Eclipse 90i (Nikon Corporation, Japón) con un objetivo 16x equipado con una cámara digital (Nikon DS-5Mc). Las imágenes se capturaron y se procesaron con el software Nis Elements BR 3.2 de la misma compañía. Se empleó un filtro azul de excitación B-2E. Las imágenes correspondientes a Pt@EVOH se adquirieron con una exposición de 8 segundos mientras que para el Pd@EVOH la exposición del film fue de 4 segundos. Previamente a la adquisición, los films EVOH y M@EVOH se

expusieron a la radiación de una lámpara Heraeus NIQ 80/36U a 5 cm de distancia durante 15 minutos.

Espectros UV-vis de fluorescencia de las muestras M@EVOH y M NPs (M = Pd o Pt, Figura 5.2). Las muestras M@EVOH se suspendieron en una mezcla 1:1 en volumen de isopropanol/agua destilada para extraer los clústeres a la disolución, se filtraron y se midió su espectro de emisión a distintas longitudes de onda de excitación (275-425 nm).

Procedimiento típico para las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por M@EVOH (M = Pd o Pt). El film de EVOH (típicamente 44 mg, 1 mol% en metal para la reacción con respecto al reactivo limitante) se pesó dentro de un vial de gases de 2 ml equipado con un agitador magnético. A continuación, se añadió el disolvente (0.2 ml), el haluro de areno (0.1 mmol), el otro compuesto del acoplamiento (alqueno, ácido borónico o alquino, 0.12-0.2 mmol), la base (0.12-0.2 mmol) y *n*-dodecano (22 μ l, 0.1 mmol) como patrón interno. Se selló el vial y se colocó en un bloque de aluminio perforado calentado a 135 °C con agitación magnética constante. Transcurrido el tiempo de reacción, las muestras se enfriaron, se diluyeron en diclorometano (1 ml) y la mezcla se homogeneizó, se filtró y se analizó por GC y GC-MS. Para los experimentos cinéticos, las reacciones se pusieron en las mismas proporciones pero con 10 veces más cantidad y se tomaron alícuotas de 25 μ l de manera periódica, se trataron como se ha indicado y se analizaron por GC. Se empleó el mismo procedimiento para las reacciones con otros catalizadores, añadiendo en cada caso la cantidad correspondiente.

Órdenes de reacción para los clústeres de Pd y Pt (Figuras 5.12 y 5.13). Los clústeres metálicos fueron lixiviados del material M@EVOH o preparados *in*

situ por reducción endógena en las condiciones de reacción. En un experimento general, se pesó acetato potásico (0.15-0.60 mmol) dentro de un vial de GC de 2 ml equipado con un agitador magnético. A continuación, se añadió NMP (1 ml), bromo- o iodobenceno (0.25-0.75 mmol), *n*-butil acrilato (0.25-0.75 mmol) y *n*-dodecano como patrón interno. El vial se selló y se colocó en un baño de aluminio calentado a 135 °C durante 10 minutos. Entonces, se añadió a la mezcla M@EVOH o una disolución 0.01 M de Pd(OAc)₂ o 0.1 M de Pt(acac)₂ en NMP (0.00025-0.00075 mmol de Pd o 0.0025-0.0075 mmol de Pt) y se analizaron alícuotas de manera periódica durante las primeras horas de reacción para medir las velocidades iniciales.

3.3.3. Síntesis y caracterización de clústeres de Pt₂ en un MOF.

Síntesis de M1. Se empleó un procedimiento previamente descrito.¹⁴

Síntesis de M2 (Figura 6.1). Se obtuvo un polvo verde de **M2** introduciendo la muestra **M1** (2 g, 1.1 mmol) en polvo en una disolución equimolar de agua/metanol (1:1) de K₂PtCl₄ (1.1 mmol) durante una hora agitando suavemente. El proceso se repitió 5 veces para asegurar una máxima carga de Pt en el MOF. Finalmente se filtró el sólido y se lavó con una disolución agua/metanol (1:1) varias veces y se dejó secar al aire.

Síntesis de M3 (Figura 6.1). La muestra **M2** (2 g) en polvo obtenida en el paso anterior se suspendió en una disolución agua/etanol (1:6) a la que se le añadió NaBH₄ dividido en 15 fracciones (0.4 mmol NaBH₄ por cada mmol de MOF cada vez) progresivamente durante 72 horas. Cada fracción se dejó

reaccionar durante 1.5 horas. Tras este periodo las muestras se lavaron abundantemente con una disolución agua/metanol (1:1) y el sólido final se filtró y se secó al aire.

Análisis por microscopía electrónica (Figura 6.2) y difracción de rayos X de monocristal (Figuras 6.1, 6.3 y 6.4). Estas técnicas han sido empleadas para caracterizar de manera extremadamente precisa los materiales **M2** y **M3**, en concreto las especies de Pt formadas en su interior. Ambas técnicas de caracterización han sido llevadas a cabo por expertos en la materia y, por tanto, la explicación de cómo se han aplicado escapa del alcance de la presente tesis. Una descripción detallada de los detalles técnicos de estas técnicas de análisis se puede consultar en la referencia 15 (texto principal e información suplementaria).¹⁵

Espectroscopia FT-IR con CO como molécula sonda (Figura 6.6). Este análisis se usó para evaluar las propiedades electrónicas de **M2** y **M3**. Ambos experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Biorad FTS-40A equipado con un detector DTGS en una celda IR capaz de trabajar en un amplio rango de temperaturas. Previamente a la adsorción de CO, la muestra fue evacuada a 298 K bajo vacío (10^{-6} torr) durante 1 hora. Los experimentos de adsorción de CO se llevaron a cabo a 77 K en el rango de 0.2-20 mbar. Los espectros se tomaron una vez el recubrimiento con CO era completo a cada presión. La deconvolución y el tratamiento de los datos se han llevado a cabo con el software Origin usando curvas gaussianas.

Espectros UV-vis de reflectancia difusa y luminiscencia (Figura 6.7). Los espectros de reflectancia en la región entre 190 y 1100 nm se registraron a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda45.

Las muestras sólidas se diluyeron con NaCl y la mezcla resultante se molió en un mortero. Típicamente, alrededor de 1 mg de la muestra se mezcló con 300 mg de NaCl para obtener espectros en el rango de absorbancia entre 0-0.5. La mezcla se puso en una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 mm. Los valores de absorbancia (A_λ) se calcularon a partir de los de reflectancia (R_λ) según la transformación de Kubelka-Munk: $A_\lambda = (1-R_\lambda)^2/2R_\lambda$. El espectro de luminiscencia en la región 300-900 nm se obtuvo a temperatura ambiente en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS55 equipado con un detector Hamamatsu R920. El compuesto puro se puso entre dos portamuestras de cuarzo de microscopio. Se excitó la muestra en todas las longitudes de onda donde presenta absorbancia. La reproducibilidad de las medidas y la homogeneidad de la muestra se comprobaron tomando los espectros de distintas mezclas y cambiando la posición de la muestra dentro del espectrofotómetro.

3.3.4 Formación de cianuros catalizada por Pt₂@MOF.

Reacción de formación de cianuros con catalizadores de Pt (Figura 6.8). En un vial reforzado con doble pared de 5 ml conectado a un manómetro se introdujo la cantidad correspondiente del catalizador de platino (0.05 mmol, 10 mg de **M2** y **M3**) y se cerró. Se hizo vacío durante 10 minutos para eliminar posibles especies adsorbidas (H₂O, CO₂, etc). Por la válvula del reactor se introdujeron los reactivos: CO (3 bar, 1 mmol) y NH₃ (3 bar, 1 mmol) observando una rápida disminución de la presión de 1 bar, correspondiente a la adsorción de NH₃ por el material. La evolución de la

reacción se siguió mediante la disminución de la presión con el tiempo, corregida con el perfil cinético de adsorción en las mismas condiciones con N_2 en lugar de CO . Tras la reacción, se añadió una disolución acuosa de carbonato sódico al 10% a la mezcla de reacción y se llevó a cabo el análisis de las especies CN^- mediante técnicas espectrofotométricas y de precipitación (con Ag^+).

Determinación espectrofotométrica de aniones CN^- libres. Se llevó a cabo siguiendo un procedimiento descrito.¹⁶ Al final de la reacción, se añadió al reactor 1 ml de disolución acuosa de carbonato sódico al 10%, se dejó actuar durante 5 minutos y se liberó la presión. Se tomaron 0.1 ml de esta disolución y se vertieron sobre 2 ml de disolución acuosa de carbonato sódico al 2% que se burbujeó con N_2 durante 15 minutos. A continuación se añadieron 0.5 ml de una disolución acuosa de ninhidrina (5 mg/ml) previamente burbujeada con N_2 durante 15 minutos y la mezcla resultante se dejó reposar durante 15 minutos para dejar evolucionar el color antes de la medida por UV-vis.

Determinación por precipitación de aniones CN^- libres. Se llevó a cabo mediante la metodología de Liebig-Deniges modificada.¹⁷ Para esto, 0.1 ml de la disolución obtenida tras la reacción en el apartado anterior se añadieron a 1 ml de una disolución con NH_3 (0.2 M), NaI (0.0005 M) y se dejó agitar. Sobre esta disolución se fue añadiendo una disolución de Ag_2CO_3 (0.1 M) hasta la aparición de precipitación. El cálculo de CN^- libre se hizo a partir de la cantidad de Ag añadida.

Experimento in-situ de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (MAS-NMR, Figura 6.9). Se introdujeron 85 mg de catalizador **M3** dentro de una ampolla de vidrio deshidratada a 80 °C durante 18 horas. A continuación

se añadieron $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de $^{15}\text{NH}_3$ marcado isotópicamente, correspondiente a una relación $\text{Pt}/^{15}\text{NH}_3 = 4$, se introdujo una atmósfera de ^{13}CO y posteriormente se selló. Los espectros de ^{15}N CP/MAS NMR y ^{13}C CP/MAS NMR se registraron a temperatura ambiente con un equipo Bruker AVIII HD 400 WB. La ampolla se introdujo en un rotor de 7 mm y se hizo girar a 5 kHz en una sonda Bruker BL7. El espectro de ^{15}N se referenció a una referencia secundaria $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\delta^{15}\text{N} = -355.6$ ppm respecto al CH_3NO_2 (0 ppm).

Isoterma de adsorción de amoníaco de M1-M3 (Figura 6.10). Se introdujeron distintas cantidades del MOF **M1-M3** dentro de un vial reforzado de doble pared conectado a un manómetro y el sistema se cerró. Se hizo vacío durante 15 minutos para eliminar especies adsorbidas (H_2O , CO_2 , etc) y a continuación se introdujo una cantidad conocida de NH_3 rápidamente *via* cánula. Estos experimentos se repitieron a distintas presiones de NH_3 . La cantidad de NH_3 adsorbida por los MOFs se calculó por el descenso de la presión y por pesada tras el tratamiento. Ambos valores se encuentran dentro del error estimado del 5%. Se han representado los valores medios entre ambas medidas.

Espectro FT-IR de M1 y M3 antes y después de la reacción (Figura 6.11). Las muestras se diluyeron con KBr, se molturaron y se hizo una pastilla. Tras esto se registraron los espectros. Las muestras de los catalizadores tras la reacción (**M1'** y **M3'**) se midieron tras evacuar a vacío las muestras a temperatura ambiente durante 24 horas para eliminar restos de CO y NH_3 adsorbidos sobre el catalizador.

3.3.5. Metanación de CO₂ catalizada por Pt₂@MOF.

Reacción de metanación de CO₂ (Figura 6.12). En un procedimiento general, 20 mg de catalizador **M2** y **M3**, 32 mg de Pt/Al₂O₃ (5%) comercial o 16 mg de Ru/Al₂O₃ (5%) (0.008 mmol de metal en cada caso) se depositaron en un vial de vidrio reforzado de doble pared de 10 ml equipado con una válvula y un manómetro. Se cerró y se purgó 3 veces con ciclos vacío-nitrógeno-vacío. Posteriormente, se añadieron secuencialmente a través de la válvula 7 ml de CO₂ (1 atm, 0.28 mmol), 7 ml de N₂ (patrón interno, 1 atm, 0.28 mmol) y H₂ hasta 4 bares (1.48 mmol). El reactor se introdujo en un baño de aluminio a temperaturas de 100-140 °C durante 4 horas. Se extrajeron alícuotas a través de la válvula con una jeringa Hamilton SampleLock y se analizaron por GC.

*Cálculo de la energía de activación de **M3** (Tabla 6.1).* Se llevaron a cabo reacciones con el catalizador **M3** a distintas temperaturas (100, 120 y 140 °C) analizando alícuotas por GC durante las primeras 2 horas de reacción para obtener la velocidad de reacción a distintas temperaturas y se calculó la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

*Reutilización del catalizador **M3** en la metanación de CO₂.* Tras 1 h de reacción en las condiciones descritas se extrajo una alícuota de la reacción y el catalizador se evacuó a vacío durante 1 hora, dejando alcanzar la temperatura ambiente. Tras este tiempo se volvió a llevar a cabo otra reacción en las condiciones descritas analizando la muestra tras 1 h.

3.3.6. Hidrogenación de olefinas ligeras catalizada por Pt₂@MOF.

Hidrogenación de etileno en flujo con M3 (Figura 6.13). El catalizador **M3** (25 mg, 0.01 mmol de Pt) se diluyó mezclándose con 25 mg de sílice y se depositó en un reactor tubular de acero inoxidable con 3 mm de diámetro interno (WHSV = 19 000 ml·g⁻¹·h⁻¹) y se empaquetó con carburo de silicio. El reactor se introdujo en un horno equipado con un termopar. El reactor se alimentó con un flujo de etileno (1 bar, 2 ml·min⁻¹) e hidrógeno (1 bar, 6 ml·min⁻¹). La temperatura se controló con el termopar y se fijó a 60 °C. El reactor se conectó a un cromatógrafo para analizar el flujo que sale del reactor cada 5 minutos.

Hidrogenación de olefinas con M3 (Tabla 6.2). De manera general, se depositaron 5 mg de **M3** (0.002 mmol de Pt) en un vial de vidrio reforzado de 10 ml equipado con una válvula y un manómetro. Tras hacer vacío en el reactor durante 15 minutos se introdujo la olefina correspondiente: 0.5 mmol para olefinas líquidas (isopreno, 1-penteno, 1-hexeno y (*E*)-3-hexeno) mediante una jeringa Hamilton; y 1.0 mmol (10 ml, 2.5 bar) para olefinas gaseosas (etileno, propileno y butadieno) a través de la válvula y el H₂ (4 bar, 1.6 mmol). Las reacciones se llevaron a cabo entre 40-60 °C y entre 8 y 24 horas. La fase gas se analizó por GC y GC-MS tras extraer las alícuotas mediante una jeringa Hamilton SampleLock. La energía de activación se calculó de manera similar que para el caso de la metanación de CO₂, siguiendo el procedimiento general para la hidrogenación de olefinas a temperaturas de 40, 50 y 60 °C.

3.3.7. Reacción de desplazamiento de gas de agua catalizada por Pt₁.

Síntesis de M4 (Figura 7.2). Este material se preparó siguiendo el procedimiento descrito en un trabajo anterior del grupo.¹⁸

Síntesis de M5 (Figura 7.2). Una muestra policristalina de **M4** (4.14 g, 1.2 mmol) se suspendió en una disolución agua/metanol (1:1) de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ (0.46 g, 1.2 mmol) durante 12 horas agitando suavemente. El proceso se repitió 5 veces. Al final, el sólido **M5** se filtró, se lavó con una disolución agua/metanol (1:1) y se secó al aire.

Síntesis de M6 (Figura 7.2). Se suspendió una muestra policristalina de **M5** (2 g) en etanol y sobre esta suspensión se añadió NaBH₄ en 15 fracciones (0.4 mmol de NaBH₄ por cada 1 mmol de MOF cada vez) durante 72 horas. Cada fracción se dejó reaccionar durante 1.5 horas. Tras este periodo, la muestra de **M6** se lavó con abundante disolución de agua/metanol (1:1) y se secó al aire.

Análisis por microscopía electrónica (Figuras 7.7 y 7.11) y difracción de rayos X de mono-cristal (Figuras 7.2 y 7.3). Estas técnicas han sido empleadas para caracterizar de manera extremadamente precisa los materiales **M5** y **M6**, en concreto las especies de Pt formadas en su interior. Ambas técnicas de caracterización han sido llevadas a cabo por expertos en la materia y, por tanto, la explicación de cómo se han aplicado escapa del alcance de la presente tesis. Una descripción detallada de los detalles técnicos de estas técnicas de análisis se puede consultar en la referencia 15 (texto principal e información suplementaria).¹⁵

Experimentos de absorción de rayos-X (EXAFS y XANES, Figuras 7.5 y 7.6). Estas medidas se llevaron a cabo en la línea BM23 del Laboratorio Europeo de Radiación de Sincrotrón (ESRF, Grenoble, Francia), en el Pt L_{III}-edge (11564 eV). La energía del haz se seleccionó mediante un monocromador de Si(111) de doble cristal, con rechazo de terceros armónicos mediante un espejo recubierto de Rh a un ángulo de -4 mrad. El espectro se tomó en modo de transmisión mediante cámaras de ionización rellenas de los gases apropiados. Se prepararon las muestras en forma de pastillas auto-soportadas del grosor adecuado y se situaron dentro de una celda que permite reacciones *in situ*. Se tomaron varios espectros para asegurar la reproducibilidad del espectro y una buena relación señal-ruido.

Experimentos de adsorción de CO y H₂O (Figura 7.8). Las muestras se activaron a vacío a 70 °C durante 24 horas previamente al análisis para eliminar especies adsorbidas. Las isothermas de adsorción de CO y H₂O se llevaron a cabo a 50 °C en un equipo manométrico automático diseñado y construido por Advanced Materials Group (LMA) comercializado como N2GSorb-6. En el caso del H₂O se empleó un reservorio que permite evaporar el agua dentro del aparato permitiendo de esta manera llevar a cabo isothermas de adsorción de vapor.

Espectroscopia FT-IR con CO como molécula sonda (Figura 7.9). Este análisis se usó para evaluar las propiedades electrónicas de **M5** y **M6**. Ambos experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Biorad FTS-40A equipado con un detector DTGS en una celda IR capaz de trabajar en un amplio rango de temperaturas. Previamente a la adsorción de CO, la muestra fue evacuada a 298 K bajo vacío (10^{-6} torr) durante 1 hora. Los experimentos

de adsorción de CO se llevaron a cabo a 77 K en el rango de 0.2-20 mbar. Los espectros se tomaron una vez el recubrimiento con CO era completo a cada presión. La deconvolución y el tratamiento de los datos se han llevado a cabo con el software Origin usando curvas gaussianas.

Cálculos computacionales (Figuras 7.3 y 7.13). Todos los cálculos están basados en teoría del funcional de densidad (DFT) y se han llevado a cabo con el programa Gaussian 09 usando el funcional híbrido B3LYP. En primer lugar se extrajo de la geometría experimental de **M6** un modelo $(\text{Ni}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2]_3)^{4-}$ y se simplificó sustituyendo cuatro anillos aromáticos de las unidades de Me₃mpba por metilos y se saturó con dos átomos de H para mantener el mismo balance de cargas que en el sistema global. Luego se situó el átomo de Pt coordinado a cuatro, seis o incluso siete moléculas de agua en el centro del poro octogonal como indica el análisis XRD y sus posiciones se optimizaron sin restricciones manteniendo los anillos aromáticos y grupos metilo terminales del MOF fijos. Las mismas restricciones geométricas se aplicaron en el estudio del mecanismo de la reacción.

Síntesis de los catalizadores Pt/LTA y Pt/MOR. Típicamente, 10 g de la zeolita correspondiente LTA o MOR se suspendieron en 1 L de agua y la suspensión resultante se agitó a 70 °C durante 12 horas. Una disolución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (0.01 M) se añadió durante ese tiempo a una velocidad de $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles de Pt·h⁻¹. Tras la adición de 50 ml de esta disolución (0.197 g de la sal de Pt), la suspensión se agitó a 70 °C durante otras 12 horas. A continuación, el soporte se filtró y se resuspendió en 1 litro de agua desionizada a temperatura ambiente para eliminar nitratos, cationes

intercambiados y precursor no intercambiado. Este procedimiento de filtrado y lavado se repitió dos veces. Tras esto la zeolita se resuspendió en 250 ml de acetona a temperatura ambiente, se filtró de nuevo y se resuspendió en 250 ml de dietil éter para mejorar el proceso de secado. Tras esto, el catalizador se calcinó a 200 °C en una mufla manteniéndose a esa temperatura durante 24-72 horas para eliminar los ligandos y obtener los catalizadores Pt²⁺/LTA y Pt²⁺/MOR.¹⁹ El contenido metálico del sólido se determinó por ICP-AES tras su disgregación en una mezcla acuosa ácida, obteniendo un 0.8 wt% de Pt en la zeolita. Estas muestras se calcinaron en flujo de hidrógeno de 100 ml·min⁻¹ a 400 °C durante 4 horas para obtener los catalizadores Pt⁰/LTA y Pt⁰/MOR.

Síntesis de los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Na/SiO₂. La síntesis de estos materiales se llevó a cabo siguiendo un método descrito.²⁰ En resumen, SiO₂ (1 g) comercial se molturó, tamizó y se secó a 150 °C durante la noche previamente a la impregnación. Se disolvió la cantidad deseada de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ en 2 ml de agua desionizada para llevar a cabo la impregnación a volumen de poro a temperatura ambiente. Los soportes impregnados se secaron a 40 °C durante 24 horas y luego a 100 °C durante 12 horas. Las partículas secas se calcinaron en un horno programable a 400 °C (con una rampa de calentamiento de 2 °C·min⁻¹) en atmósfera de aire durante 4 horas. El catalizador Pt-Na/SiO₂ se preparó de la misma manera excepto que se coimpregnó NaNO₃ para una relación Pt/Na (1:3).

Reacción de WGS en flujo (Figura 7.10). En un procedimiento general, 100 mg del catalizador sólido al 1 wt% (o la cantidad correspondiente de otros catalizadores para tener una cantidad total de 1 mg de Pt) se cargaron en un reactor de cuarzo tubular de lecho fijo de 7 mm de diámetro interno (*weight*

hourly space velocity WHSV = 120 000 ml·gcat⁻¹·min⁻¹). Este reactor se introdujo en un horno equipado con un termopar. El reactor se alimentó con un flujo de CO (1-3 ml·min⁻¹), H₂O (1-3 ml·min⁻¹) y argón como gas de arrastre para tener un flujo total de 100 ml·min⁻¹. La temperatura se controló con el termopar y se incrementó progresivamente. El reactor está conectado a un equipo GC para analizar la mezcla tras la reacción periódicamente.

Reacción de WGS en 'batch'. En un procedimiento general, 10 mg del catalizador sólido (para 1 wt%, o la cantidad correspondiente para tener una cantidad de 0.1 mg de Pt) se depositaron en un vial de vidrio reforzado de 10 ml equipado con una válvula y un manómetro. Se añadió H₂O líquida (100 µl, 5.6 mmol) al vial, se cerró y se purgó 3 veces con ciclos vacío-nitrógeno. El reactor se cargó con CO (1-4 bar) y N₂ para tener una presión manométrica total de 4 bar. El reactor se introdujo en un bloque de aluminio perforado a temperaturas entre 100 y 150 °C. Las alícuotas se extrajeron mediante una jeringa Hamilton SampleLock y se analizaron por GC.

Energía de activación. Se calculó a partir de los experimentos en flujo a temperaturas entre 50 y 250 °C cada 25 °C con (1 ml·min⁻¹), H₂O (2 ml·min⁻¹) y argón como gas de arrastre para tener un flujo total de 100 ml·min⁻¹. Se midió la velocidad de la reacción (o TOF) en cada caso. También se calculó la energía de activación en *batch* para corroborar los resultados.

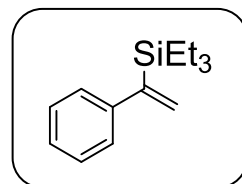
Órdenes de reacción. Se calcularon a partir de los experimentos en flujo a 100 °C variando los flujos de CO (1, 2 y 3 ml·min⁻¹) y H₂O (1, 2 y 3 ml·min⁻¹) siempre empleando argón como gas de arrastre para tener un flujo total de 100 ml·min⁻¹. Se midió la velocidad de la reacción (o TOF) en cada caso. Los experimentos se llevaron a cabo también en *batch* para corroborar los

resultados a distintas presiones de CO (1, 2 y 4 bar) y cantidades de H₂O (100, 50, 25 y 10 µl) analizando las muestras a distintos tiempos de reacción.

Experimentos con agua marcada isotópicamente (H₂¹⁸O). Las reacciones se llevaron a cabo en *batch* con H₂¹⁸O. Se siguió el procedimiento general, empleando con 10 mg del catalizador sólido (para 1 wt%, o la cantidad correspondiente para tener una cantidad de 0.1 mg de Pt), CO (3 bar) y H₂¹⁸O (10 o 20 µl). El reactor se puso en un bloque de aluminio a 150 °C y se analizó una alícuota tras 15 minutos de reacción por GC-MS. El mismo experimento se llevó a cabo empleando H₂O sin marcar.

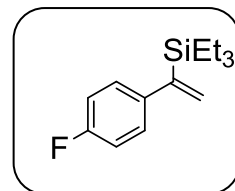
3.4. Caracterización de compuestos orgánicos.

Trietil(1-fenilvinil)silano 1. GC-MS (m/z, M⁺• 218.2), picos representativos: 218.2 (5%), 189.2 (79%), 161.2 (100%), 133.2 (48%), 107.2 (37%), 87.2 (20%), 59.2 (20%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.00-7.40 (5H, m), 5.78



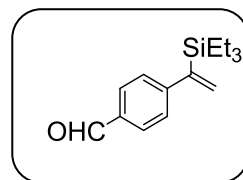
(1H, d, J = 3.1), 5.48 (1H, d, J = 3.1), 0.87 (9H, m), 0.57 (6H, m). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 150.5 (C), 145.5 (C), 128.8 (CH₂), 128.1 (2 x CH), 126.7 (2 x CH), 126.1 (CH), 7.3 (3 x CH₃), 3.3 (3 x CH₂). HRMS (ESI) [M⁺, mayor pico; calculado para C₁₄H₂₂Si: 218.1491] medido 218.1496 m/z.

Trietil(1-(4-fluorofenil)vinil)silano 2. IR (ν, cm⁻¹): 2955, 2912, 2876, 1506, 1230, 1007, 839, 785, 735. GC-MS (m/z, M⁺• 236.2), picos representativos: 236.2 (7%), 208.2 (80%), 179.2 (100%), 151.2 (57%), 125.2 (49%), 87.2



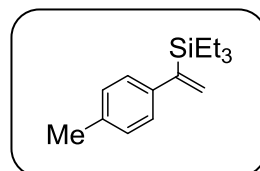
(27%), 59.2 (20%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 6.90 – 7.10 (4H, m), 5.77 (1H, d, 3.1), 5.49 (1H, d, 3.1), 0.85 (9H, m), 0.59 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 163.3 (C), 160.0 (C), 149.5 (C), 129.0 (CH_2), 128.1 (2 x CH), 115.0 (2 x CH), 7.3 (3 x CH_3), 3.3 (3 x CH_3). HRMS (ESI) [M^+ , mayor pico; calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{FSi}$: 236.1397] medido 236.1402 m/z .

4-(-1-(Trietilsilil)vinil)benzaldehído **3**. IR (ν , cm^{-1}): 2955, 2912, 2878, 1701, 1603, 1209, 1167, 1007, 843, 723. GC-MS (m/z , M^+ 246.2), picos representativos: 246.2 (76%), 217.2 (100), 189.1 (72%), 161.1 (59%),

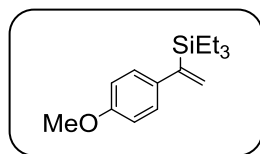


135.1 (49%), 87.2 (37%), 59.2 (27%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 9.92 (1H, s), 7.74 (2H, d, $J = 8.0$), 7.22 (2H, d, $J = 8.0$), 5.85 (1H, d, $J = 2.7$), 5.60 (1H, d, $J = 2.8$), 0.86 (9H, t, $J = 7.9$), 0.60 (6H, q, $J = 7.9$). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 190.9 (CH), 151.4 (C), 149 (C), 133.4 (C), 129.2 (CH_2), 128.7 (CH), 126.3 (CH), 6.2 (3 x CH_3), 2.2 (3 x CH_2).

Trietil(1-(*p*-tolil)vinil)silano **4**. GC-MS (m/z , M^+ 232.2), picos representativos: 232.2 (28%), 203.2 (100%), 175.2 (43%), 147.2 (44%), 115.2 (27%), 87.2 (59%), 59.2 (33%).



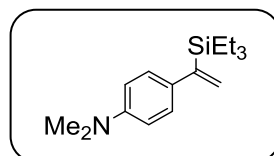
Trietil(1-(*m*-metoxifenil)vinil)silano **5**. IR (ν , cm^{-1}): 2953, 2911, 2876, 1740, 1607, 1508, 1244, 1038, 1005, 833, 731. GC-MS (m/z , M^+ 248.2), picos



representativos: 248.2 (36%), 220.2 (76%), 191.2 (100%), 163.2 (75%), 137.2 (49%), 87.2 (20%), 59.2 (22%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.15 (2H, d, $J = 8.5$), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$), 5.89 (1H, d, $J = 3.1$), 5.56 (1H, d, $J = 3.1$), 3.83

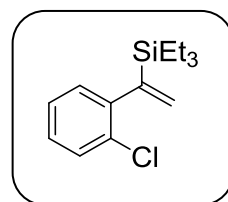
(3H, s), 0.98 (9H, m), 0.71 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 158.2 (C), 149.5 (C), 137.9 (C), 127.9 (CH_2), 127.7 (2 x CH), 113.5 (2 x CH), 55.2 (CH_3), 7.3 (3 x CH_3), 3.4 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{H}^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OSi}$: 249.1675] medido 249.1673 m/z .

N,N-dimetil-4-(1-(triethylsilyl)vinil)anilina **6**. IR (ν , cm^{-1}): 2951, 2874, 1738, 1609, 1520, 1365, 1217. GC-MS (m/z , M^+ 261.3), picos representativos: 261.3 (100%),

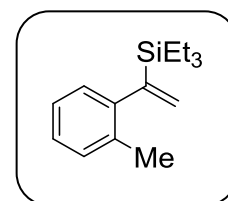


233.2 (42%), 204.2 (62%), 176.2 (26%), 146.2 (40%), 88.1 (12%), 59.2 (10%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.14 (2H, d, J = 8.9), 6.72 (2H, d, J = 8.8), 5.89 (1H, d, J = 3.1), 5.48 (1H, d, J = 3.1), 2.97 (6H, s), 0.97 (9H, m), 0.71 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 149.2 (2 x C), 133.6 (C), 127.4 (2 x CH), 126.5 (CH_2), 112.5 (2 x CH), 40.7 (2 x CH_3), 7.4 (3 x CH_3), 3.5 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{H}^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NSi}$: 262.1991] medido 262.1990 m/z .

1-(2-Clorofenil)vinil)triethylsilano **7**. GC-MS (m/z , M^+ 252.1), picos representativos: 252.1 (<1%), 223.2 (100%), 195.1 (7%), 169.1 (12%), 141.1 (13%), 93.1 (7%), 59.2 (7%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.09 (4H, m), 5.68 (2H, dd, J = 8.6, 3.0), 0.85 (9H, m), 0.61 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 149.4 (C), 144.4 (C), 133.0 (C), 131.6 (CH_2), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 127.0 (CH), 126.2 (CH), 7.2 (CH_3), 3.5 (CH_2).

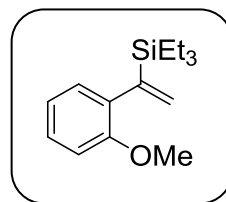


Trietil(1-(*o*-tolil)vinil)silano **8**. IR (ν , cm^{-1}): 2953, 2876, 1737, 1366, 1217, 729. GC-MS (m/z , M^+ 232.2), picos representativos: 232.2 (28%), 203.2 (100%), 175.2 (44%),



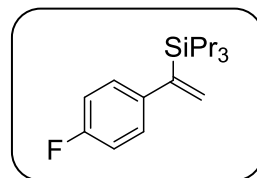
147.2 (45%), 115.2 (29%), 87.2 (59%), 59.2 (34%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 6.96 (4H, m), 5.60 (2H, q, J = 3.4), 2.11 (3H, s), 0.85 (9H, m), 0.54 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 150.0 (C), 143.9 (C), 132.8 (C), 128.9 (CH), 127.9 (CH₂), 126.6 (CH), 124.6 (CH), 124.1 (CH), 19.2 (CH₃), 6.2 (3 x CH₃), 1.5 (3 x CH₂). HRMS (ESI) [M^+ , mayor pico; calculado para C₁₅H₂₄Si: 232.1647] medido 232.1651 m/z .

Trietil(1-(2-metoxifenil)vinil)silano 9. IR (ν , cm⁻¹): 2955, 2876, 2363, 2336, 1489, 1463, 1246, 1049, 748, 731. GC-MS (m/z , M^+ 248.2), picos representativos: 248.1 (<1%), 219.2 (100%), 176.2 (47%), 147.1 (21%). ^1H NMR (δ ,



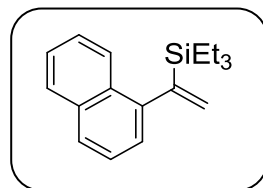
ppm; J, Hz): 6.91 (4H, m), 5.71 (1H, d, J = 3.3), 5.52 (1H, d, J = 3.3), 3.67 (3H, s), 0.80 (9H, m), 0.55 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 155.8 (C), 149.1 (C), 135.2 (C), 128.7 (CH), 128.5 (CH₂), 127.3 (CH), 120.6 (CH), 109.8 (CH), 54.7 (CH₃), 7.3 (3 x CH₃), 3.6 (3 x CH₂). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{Na}^+$, mayor pico; calculado para C₁₅H₂₄ONaSi: 271.1494] medido 271.1494 m/z .

1-(4-Fluorofenil(vinil)tripropilsilano 10. GC-MS (m/z , M^+ 278.1), picos representativos: 278.1 (2%), 236.2 (89%), 193.2 (63%), 151.1 (100%), 125.1 (63%), 97.1 (15%), 73.2 (14%), 45.2 (15%). ^1H NMR (δ , ppm; J,



Hz): 6.95 (4H, m), 5.74 (1H, d, J = 2.9), 5.48 (1H, d, J = 2.9), 1.25 (6H, m), 0.88 (9H, m), 0.57 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 163.2 (C), 160.0 (C), 150.3 (C), 128.7 (CH₂), 128.1 (2 x CH), 115.0 (2 x CH), 18.5 (3 x CH₃), 17.3 (3 x CH₂), 15.4 (3 x CH₂).

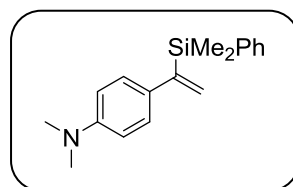
Trietil(1-(naftalen-1-il)vinil)silano 11. IR (ν , cm^{-1}): 3017, 2953, 1737, 1366, 1217. GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 268.1), picos representativos: 268.1 (52%), 239.1 (53%), 209.1 (37%), 181.1 (54%), 152.1 (100%), 115.2



(91%), 87.2 (73%), 59.2 (58%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.58 (7H, m), 5.85 (1H, d, J = 3.4), 5.78 (1H, d, J = 3.4), 0.82 (9H, m), 0.52 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 149.9 (C), 143.3 (C), 133.7 (C), 130.9 (C), 130.3 (CH_2), 128.1 (CH), 126.3 (CH), 126.0 (CH), 125.6 (CH), 125.2 (CH), 123.7 (CH), 123.6 (CH), 7.4 (3 x CH_3), 3.2 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [$M+H^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Si}$: 269.1725] medido 269.1729 m/z .

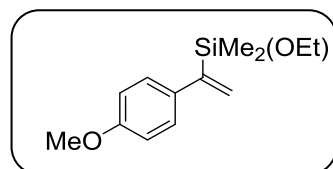
4-(1-(Dimetil(fenil)silil)vinil)-N,N-dimetilanilina 12.

GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 281.1), picos representativos: 281.1 (100%), 266.1 (10%), 240.2 (6%), 146.2 (68%), 135.2 (16%), 130.2 (7%). ^1H NMR (δ , ppm;



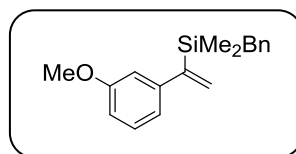
J, Hz): 7.19 (9H, m), 5.92 (1H, d, J = 2.8), 5.47 (1H, d, 2.8), 2.83 (6H, s), 0.35 (6H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 151.5 (C), 151.3 (C), 141.0 (C), 136.0 (2 x CH), 130.9 (2 x CH), 129.9 (2 x CH), 129.8 (2 x CH), 128.4 (CH_2), 114.4 (CH), 42.6 (2 x CH_3), 0.0 (2 x CH_3).

Etoxi(1-(4-metoxifenil)vinil)dimetilsilano 13. GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 236.1), picos representativos: 236.1 (24%), 221.1 (50%), 192.2 (53%), 162.2 (100%),



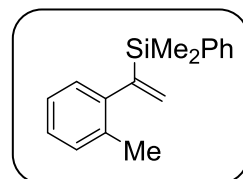
103.2 (72%), 75.1 (43%), 59.2 (13%), 28.1 (15%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 6.99 (4H, m), 5.83 (1H, m), 5.56 (1H, d, J = 2.7), 3.73 (3H, s), 3.62 (2H, m), 0.16 (6H, m).

Bencil(1-(3-metoxifenil)vinil)dimetilsilano 14. GC-MS (m/z, M⁺ 282.1), picos representativos: 282.1 (40%), 191.2 (100%), 165.2 (63%), 121.2 (10%),



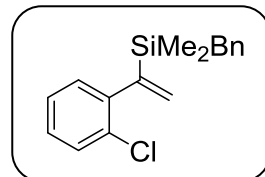
91.2 (11%), 59.2 (7%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 6.81 (9H, m), 5.73 (1H, d, J = 2.8), 5.43 (1H, d, J = 2.8). 3.66 (3H, s), 2.08 (2H, s), 0.0 (6H, s). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 159.4 (C), 151.7 (C), 146.1 (C), 139.6 (C), 129.1 (CH), 128.6 (CH₂), 128.3 (2 x CH), 128.1 (2 x CH), 124.1 (CH), 119.4 (CH), 112.6 (CH), 111.8 (CH), 55.2 (CH₃), 25.6 (CH₂), -2.8 (2 x CH₃).

Dimetil(fenil)(1-(o-tolil)vinil)silano 15. IR (ν, cm⁻¹): 3017, 2970, 2954, 1738, 1366, 1217, 1111, 814, 777, 729, 700. GC-MS (m/z, M⁺ 252.2), picos representativos: 252.2 (18%), 238.2 (15%), 174.1 (20%),



135.1 (100%), 121.2 (13%), 105.1 (8%), 43.2 (5%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.12 (9H, m), 5.64 (2H, dd, J = 12.4, 3.3), 1.99 (3H, s), 0.28 (6H, s). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 152.4 (C), 144.0 (C), 137.7 (C), 134.3 (C), 134.1 (2 x CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH₂), 129.1 (CH), 127.7 (2 x CH), 125.9 (CH), 125.0 (CH), 20.2 (CH₃), -3.0 (2 x CH₃). HRMS (ESI) [M⁺, mayor pico; calculado para C₁₇H₂₀Si: 252.1334] medido 252.1330 m/z.

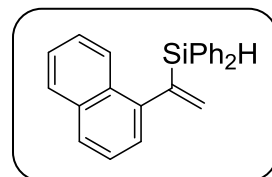
Bencil(1-(2-clorofenil)vinil)dimetilsilano 16. IR (ν, cm⁻¹): 2960, 2361, 1601, 1493, 1491, 1250, 1047, 839, 818, 795, 764, 739, 698. GC-MS (m/z, M⁺ 286.0), picos representativos: 286.0 (<1%), 271.0 (1%), 233.1



(1%), 195.1 (100%), 159.1 (39%), 131.1 (10%), 91.2 (15%), 65.2 (6%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.01 (9H, m), 5.69 (2H, dd, J = 9.4, 2.8), 2.15 (2H, s),

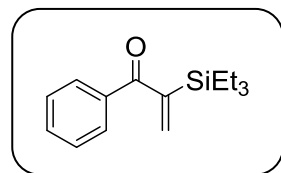
0.0 (6H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 150.1 (C), 142.7 (C), 138.5 (C), 130.6 (C), 129.0 (CH_2), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.2 (2 x CH), 127.1 (2 x CH), 126.7 (CH), 125.4 (CH), 123.1 (CH), 24.5 (CH_2), -4.4 (2 x CH_3). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{H}^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{SiCl}$: 287.1023] medido 287.1020 m/z .

1-(Naftalen-1-il)vinil)difenilsilano 17. GC-MS (m/z , M^+ 336.1), picos representativos: 336.1 (18%), 257.1 (18%), 183.1 (100%), 152.1 (41%), 105.1 (21%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.38 (17H, m), 6.07 (1H, d, J =



3.0), 6.01 (1H, d, J = 3.1), 5.20 (1H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 146.7 (C), 141.7 (C), 135.7 (4 x CH), 134.9 (CH_2), 133.8 (C), 132.9 (2 x C), 131.0 (C), 129.8 (2 x CH), 128.2 (CH), 128.0 (4 x CH), 126.8 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 125.2 (CH), 124.8 (CH).

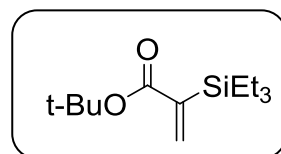
1-Fenil-2-(trietilsilil)prop-2-en-1-ona 18. IR (ν , cm^{-1}): 2955, 2926, 1740, 1458, 1365, 1217, 991, 729.



GC-MS (m/z , M^+ 246.2), picos representativos:

246.2 (<1%), 217.2 (100%), 189.2 (3%), 159.2 (14%), 115.2 (29%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.51 (5H, m), 6.04 (2H, dd, J = 4.9, 2.5), 0.90 (9H, m), 0.63 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 201.2 (C), 150.9 (C), 137.2 (C), 134.8 (CH_2), 132.6 (CH), 129.8 (2 x CH), 128.3 (2 x CH), 7.2 (3 x CH_3), 3.1 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [M^+ , mayor pico; calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OSi}$: 246.1440] medido 246.1339 m/z .

Tert-butil 2-(trietilsilil)acrilato 19. Mezcla de isómeros (α y β -(E)-) inseparables. GC-MS (m/z , M^+



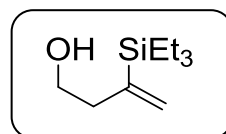
242.1), picos representativos: 242.1 (<1%), 213.1 (<1%), 157.1 (100%), 129.1 (63%), 103.2 (30%), 57.2 (18%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 6.70 (1H, d, J = 3.1), 5.82 (1H, d, J = 3.1), 1.38 (9H, m), 0.86 (9H, m), 0.57 (6H, m).

3-(Bencildimetilsilil)but-3-en-1-ol **20**. GC-MS (m/z, $\text{M}^{+\bullet}$

220.2), picos representativos: 220.2 (3%), 129.2 (100%),

87.2 (21%), 75.2 (77%), 59.2 (19%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J,

Hz): 7.00 (5H, m), 5.63 (1H, d, J = 2.6), 5.38 (1H, d, J = 2.6), 3.56 (2H, t, J = 6.6), 2.29 (2H, t, J = 6.6), 2.09 (2H, s), 2.04 (1H, s), 0.00 (6H, s).



(4-Bromobut-1-en-2-yl)dimetil(fenil)silano **21**. Mezcla

de isómeros (α y β -(E)-) inseparables. GC-MS (m/z,

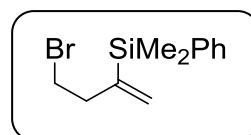
$\text{M}^{+\bullet}$ 269.0), picos representativos: 269.0 (<1%), 267.0

(<1%), 255.0 (42%), 253.0 (47%), 201.0 (96%), 199.0 (100%), 173.1 (37%),

135.2 (99%), 105.2 (29%), 91.2 (18%), 53.2 (10%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz):

7.46 (2H, m), 7.30 (2H, m), 5.70 (1H, d, J = 2.6), 5.49 (1H, d, J = 2.6), 3.25

(2H, t, J = 7.8), 2.60 (2H, m), 0.34 (6H, s).



Trietil(oct-1-en-2-yl)silano **22**. Mezcla de isómeros (α

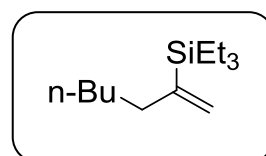
y β -(E)-) inseparables. GC-MS (m/z, $\text{M}^{+\bullet}$ 226.1), picos

representativos: 226.1 (<1%), 197.3 (100%), 169.2

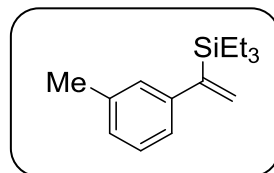
(32%), 141.2 (7%), 127.2 (9%), 113.2 (16%), 87.2 (38%), 59.2 (28%). ^1H

NMR (δ , ppm; J, Hz): 5.55 (1H, d, J = 2.9Hz), 5.21 (1h, d, J = 3.1 Hz), 2.02

(2H, m), 1.26 (13H, m), 0.83 (9H, m), 0.50 (6H, m).

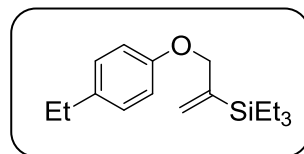


*Trietil(1-(*m*-tolil)vinil)silano* **23**. IR (ν , cm^{-1}): 2955, 2912, 2875, 1601, 1458, 1418, 1260, 1240, 1060, 1007, 932, 795, 731. GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 232.3), picos representativos: 232.3 (12%), 203.3 (79%), 175.2



(100%), 147.2 (59%), 121.2 (37%), 87.3 (27%), 59.2 (18%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 6.80-7.10 (4H, m), 5.78 (2H, d, J = 3.1), 5.48 (2H, d, J = 3.1), 2.27 (3H, s), 0.83 (9H, m), 0.57 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 150.5 (C), 145.5 (C), 137.6 (C), 128.6 (CH_2), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 123.7 (CH), 21.5 (CH_3), 7.3 (3 x CH_3), 3.3 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [$M+H^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Si}$: 233.1726] medido 233.1725 m/z .

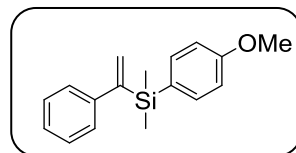
Trietil(3-(4-etilfenoxi)prop-1-en-2-yl)silano **24**.



GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 276.1), picos representativos: 276.1 (12%), 247.2 (29%), 240.1 (10%), 207.2

(100%), 179.1 (50%), 151.1 (26%), 141.1 (22%), 122.2 (34%), 115.2 (34%), 87.2 (28%), 59.2 (16%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.04 (2H, d, J = 8.7 Hz), 6.77 (2H, d, J = 8.6 Hz), 5.92 (1H, d, J = 2.9), 5.43 (1H, d, J = 2.8 Hz), 4.51 (2H, s), 2.53 (2H, q, J = 7.6 Hz), 1.16 (3H, t, J = 7.6 Hz), 0.91 (9H, t, J = 7.8 Hz), 0.62 (6H, q, J = 7.7 Hz). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 156.9 (C), 144.7 (C), 136.3 (C), 128.9 (2 x CH), 126.6 (CH_2), 114.5 (2 x CH), 72.3 (C), 28.0 (CH_2), 15.9 (CH_3), 7.3 (3 x CH_3), 2.9 (3 x CH_2).

(4-metoxifenil)dimetil(1-fenilvinil)silano **25**. IR (ν , cm^{-1}): 2955, 2926, 2852, 1740, 1595, 1502, 1460, 1375, 1279, 1246, 1111, 829, 781, 708. GC-MS



(m/z , $M^{+\bullet}$ 268.1), picos representativos: 268.1 (18%), 253.1 (37%), 227.1

(8%), 165.1 (100%), 135.1 (7%), 103.1 (7%), 77.1 (5%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.10 (9H, m), 5.89 (2H, d, J = 2.9), 5.58 (2H, d, J = 2.9), 3.74 (3H, s), 0.31 (6H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 162.6 (C), 153.5 (C), 146.4 (C), 137.7 (2 x CH), 131.2 (C), 131.0 (CH₂), 130.2 (2 x CH), 129.0 (2 x CH), 128.5 (CH), 115.8 (2 x CH), 57.2 (CH₃), 0.0 (2 x CH₃). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{Na}^+$, mayor pico; calculado para C₁₇H₂₀ONaSi: 291.1181] medido 291.1180 m/z .

Bencil(1-ciclohexilvinil)dimetilsilano 26. IR (ν , cm⁻¹):

3026, 2924, 2850, 1740, 1493, 1449, 1365, 1205, 827,

760, 698. ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 6.90 – 7.15 (5H, m),

5.58 (1H, d, 2.4), 5.26 (1H, d, 2.4), 2.11 (2H, s), 1.94

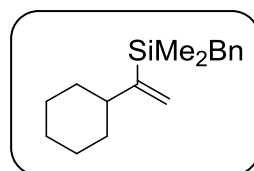
(1H, t, 10.8) 1.61 – 1.69 (4H, m), 1.12 – 1.19 (6H, m), 0.0 (6H, s). ^{13}C NMR

(δ , ppm; J, Hz): 156.2 (C), 140.2 (C), 128.3 (2 x CH), 128.1 (2 x CH), 124.0

(CH), 123.3 (CH₂), 43.3 (CH), 33.6 (2 x CH₂), 27.0 (2 x CH₂), 26.3 (CH₂),

25.9 (CH₂), 3.1 (2 x CH₃). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{Na}^+$, mayor pico; calculado para

C₁₇H₂₆NaSi: 281.1702] medido 281.1701 m/z .



Dimetil(oct-1-en-2-yl)(fenil)silano 27. ^1H NMR (δ ,

ppm; J, Hz): 7.44 (2H, m), 7.27 (3H, m), 5.60 (1H,

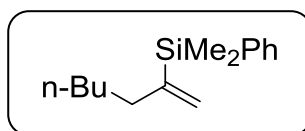
d, J = 2.9 Hz), 5.32 (1H, d, J = 3.0 Hz), 2.05 (2H, t,

J = 7.2 Hz), 1.16 (10H, m), 0.78 (3H, m), 0.27 (6H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J,

Hz): 150.6 (C), 138.5 (C), 133.9 (2 x CH), 128.9 (CH), 127.7 (2 x CH), 125.6

(CH₂), 36.0 (CH₂), 31.7 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.1

(CH₃), -2.9 (2 x CH₃).



Dimetil-2-alil-2-(-(triethylsilyl)alil)malonato 28. IR

(ν , cm^{-1}): 2953, 2876, 1738, 1436, 1366, 1217,

1003. 922, 723. GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$ 297.1), picos

representativos: 297.1 (100%), 265.1 (3%), 237.2 (3%), 197.2 (4%), 141.2

(3%), 139.2 (3%), 117.2 (25%), 89.2 (23%), 59.2 (19%). ^1H NMR (δ , ppm; J,

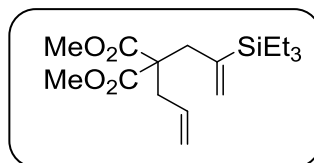
Hz): 5.53 (2H, m), 5.32 (1H, d, $J = 1.5$), 5.01 (2H, m), 3.63 (6H, s), 2.67 (4H,

m), 0.86 (9H, m), 0.50 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 171.7 (2 x C),

143.8 (C), 132.8 (CH), 126.4 (CH_2), 118.8 (CH_2), 57.6 (C), 52.3 (2 x CH_3),

37.2 (CH_2), 36.2 (CH_2), 7.3 (3 x CH_3), 2.6 (3 x CH_2). HRMS (ESI) [$M+\text{Na}^+$,

mayor pico; calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NaSi}$: 349.1811] medido 349.1814 m/z .



Dimetil

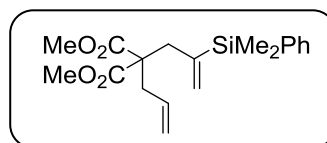
2-alil-2-(2-

(dimetil(fenil)silil)alil)malonato 29. Mezcla de

isómeros (α y β -(E)-) inseparables. GC-MS (m/z ,

$M^{+\bullet}$), picos representativos: . ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.22 (5H, m), 5.46

(3H, m), 4.89 (2H, m), 3.43 (6H, s), 2.45 (4H, m), 0.12 (6H, s).



(E)-(1-(2-Bromo-3-metoxi-5-(prop-1-en-1-

yl)fenil)vinil)triethylsilano 30. GC-MS (m/z , $M^{+\bullet}$

368.2), picos representativos: 368.2 (3%), 366.2

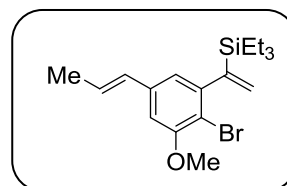
(3%), 340.1 (21%), 339.1 (98%), 337.1 (100%),

311.1 (3%), 309.1 (3%), 171.2 (5%), 169.2 (5%), 141.2 (8%), 139.2 (8%),

115.2 (6%), 87.2 (6%), 59.2 (6%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.35 (1H, s),

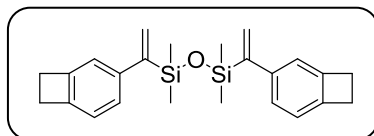
7.15 (1H, d, $J = 9.1$ Hz), 6.82 (1H, s), 6.34 (2H, m), 5.75 (1H, s), 3.93 (3H,

s), 1.90 (2H, d, $J = 5.0$ Hz), 1.03 (9H, m), 0.71 (6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J,



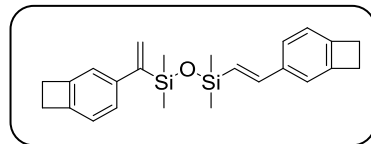
Hz): 156.0 (C), 143.9 (C), 139.8 (C), 137.7 (C), 136.2 (CH), 130.4 (C), 130.0 (CH), 126.8 (CH), 117.0 (CH₂) 108.0 (CH), 56.4 (CH₃), 18.4 (CH₃), 7.4 (3 x CH₃), 3.5 (3 x CH₂).

1-(1-(Biciclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-il)vinil)-3-(1-(biciclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-3-il)vinil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano **31**. GC-



MS (m/z, M⁺ 390.2), picos representativos: 390.2 (25%), 375.2 (5%), 362.1 (6%), 262.1 (22%), 261.1 (100%), 245.2 (23%), 219.1 (16%), 171.1 (21%), 133.1 (62%), 73.2 (18%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 6.91-6.72 (6H, m), 5.62 (2H, d, J = 3.0 Hz), 5.41 (2H, d, J = 3.0 Hz), 2.95 (8H, s), 0.00 (12H, s).

(E)-1-(1-(Biciclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-il)vinil)-3-(2-(biciclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-il)vinil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano



32. GC-MS (m/z, M⁺ 390.1), picos representativos: 390.1 (33%), 375.1 (8%), 362.1 (10%), 273.1 (23%), 262.1 (25%), 245.1 (55%), 219.1 (28%), 171.1 (23%), 133.1 (100%), 73.2 (29%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.03-6.73 (6H, m), 6.67 (1H, d, J = 19.2 Hz), 6.06 (1H, d, J = 19.2 Hz), 5.63 (1H, d, J = 3.0 Hz), 5.44 (1H, d, J = 3.0 Hz), 2.96 (2H, s), 2.94 (2H, s), 0.07 (6H, s), 0.00 (6H, s). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 152.7 (C), 145.4 (C), 145.3 (C), 144.8 (C), 144.5 (CH), 143.2 (C), 141.8 (C), 137.1 (C), 125.9 (CH), 125.4 (CH), 124.9 (CH), 121.8 (CH), 121.4 (CH), 120.3 (CH), 119.3 (CH), 111.6 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.6 (CH₂), 28.5 (CH₂), 0.4 (2 x CH₃), 0.0 (2 x CH₃).

Dietil 2-(but-3-en-1-il)-2-(2-(trietilsilil)alil)malonato

33. GC-MS (m/z, M⁺ 368.2), picos representativos:

368.2 (<1%), 339.2 (100%), 323.2 (5%), 295.1 (5%),

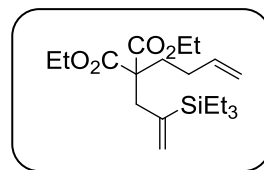
265.1 (8%), 237.2 (9%), 221.2 (14%), 211.2 (11%),

131.2 (7%), 103.2 (21%), 87.2 (22%), 59.2 (16%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz):

5.71 (1H, m), 5.55 (1H, d, J = 3.5 Hz), 5.30 (1H, d, J = 3.5 Hz), 4.94 (4H, m),

2.64 (2H, m), 1.87 (2H, s), 1.56 (2H, t, J = 6.1 Hz), 1.17 (6H, m), 0.84 (9H,

m), 0.50 (6H, m).



Dimetil

(E)-2-(2-(trietilsilil)alil)-2-(3-

(trietilsilil)alil)malonato **34.** GC-MS (m/z, M⁺

411.3), picos representativos: 411.3 (97%), 265.1

(6%), 259.1 (7%), 225.1 (8%), 177.2 (5%), 117.2 (17%), 87.2 (28%), 59.2

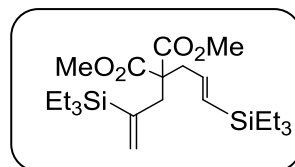
(19%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 5.79 (1H, m), 5.57 (2H, m), 5.32 (1H, d, J =

1.3 Hz), 3.64 (6H, s), 2.77 (2H, m), 2.66 (2H, m), 0.86 (18H, m), 0.52 (12H,

m). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 171.7 (C), 143.8 (C), 141.8 (CH), 131.6 (CH),

126.6 (CH₂), 57.6 (C), 52.2 (2 x CH₃), 40.4 (CH₂), 36.2 (CH₂), 7.2 (6 x CH₃),

3.4 (3 x CH₂), 2.7 (3 x CH₂).



((1,2-Difenilalil)oxi)trietilsilano **35.** GC-MS (m/z, M⁺

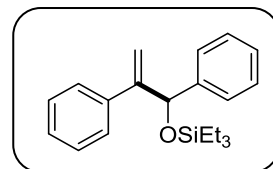
324.3), picos representativos: 324.3 (3%), 296.3

(23%), 295.3 (86%), 222.3 (20%), 221.3 (100%),

193.2 (42%), 176.2 (19%), 115.2 (50%), 91.2 (13%), 75.2 (9%), 59.2 (6%).

¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.17 (8H, m), 6.82 (1H, d, J = 19.3 Hz), 6.34 (1H,

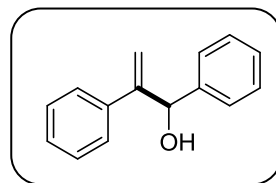
d, J = 19.3 Hz), 5.50 (1H, s), 5.44 (1H, s), 5.28 (1H, s), 0.84 (9H, m), 0.51



(6H, m). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 151.4 (C), 143.1 (C), 139.8 (C), 128.5 (2 x CH), 128.0 (2 x CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 127.0 (2 x CH), 126.7 (2 x CH), 113.6 (CH_2), 76.9 (CH), 6.3 (3 x CH_3), 3.2 (3 x CH_2).

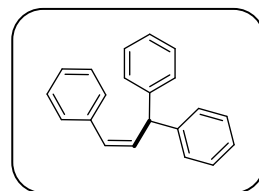
1,2-Difenilprop-2-en-1-ol 36 (after silane removal).

IR (ν , cm^{-1}): 3464, 3030, 2970, 1737, 1449, 1365, 1217, 1024, 912, 760, 698. GC-MS (m/z , $\text{M}^{+\bullet}$ 210.2), picos representativos: 210.2 (39%), 192.0 (4%),



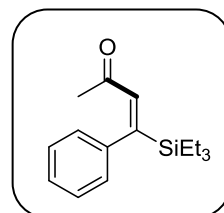
165.2 (5%), 132.2 (3%), 104.2 (100%), 77.2 (52%), 51.2 (13%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.30 (10H, m), 5.73 (1H, s), 5.52 (2H, d, 8.1), 2.19 (1H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 150.4 (C), 141.9 (C), 139.4 (C), 128.5 (2 x CH), 128.3 (2 x CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.0 (2 x CH), 127.0 (2 x CH), 114.1 (CH_2), 76.0 (CH). HRMS (ESI) [$\text{M}+\text{Na}^+$, mayor pico; calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONa}$: 233.0942] medido 233.0937 m/z .

(Z)-Prop-2-eno-1,1,3-triiltribenceno 37. GC-MS (m/z , $\text{M}^{+\bullet}$ 270.3), picos representativos: 271.3 (18%), 270.3 (80%), 255.2 (16%), 192.2 (100%), 191.2 (57%), 178.2 (52%), 165.2 (37%), 115.2 (31%), 91.2 (19%). ^1H



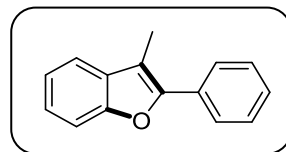
NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.26-7.11 (15H, m), 6.60 (1H, d, $J = 3.0$ Hz), 6.16-5.95 (1H, m), 5.13 (1H, d, $J = 10.4$ Hz).

(E)-4-Fenil-4-(trietilsilil)but-3-en-2-ona 38. GC-MS (m/z , $\text{M}^{+\bullet}$ 260.1), picos representativos: 260.1 (8%), 231.2 (100%), 203.2 (10%), 175.2 (4%), 153.2 (7%), 131.2 (11%), 87.2 (16%), 59.2 (13%), 43.2 (15%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.21 (3H, m), 6.90 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 6.28 (1H, s), 1.63 (3H,



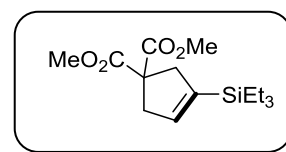
s), 0.85 (9H, t, $J = 7.8$ Hz), 0.55 (6H, q, $J = 7.8$ Hz). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 198.5 (C), 155.0 (C), 139.4 (C), 136.9 (CH), 126.0 (2 x CH), 124.2 (CH), 123.7 (2 x CH), 28.1 (CH₃), 4.7 (3 x CH₃), 0.0 (3 x CH₂).

3-Metil-2-fenilbenzofurano **41**. IR (ν , cm⁻¹): 3032, 2970, 2925, 1739, 1456, 1366, 1215, 743, 692. GC-MS (m/z , M⁺ 208.2), picos representativos: 208.2



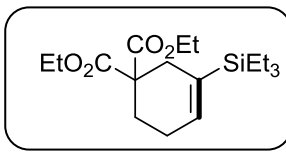
(100%), 207.2 (74%), 178.2 (25%), 152.2 (7%), 131.2 (13%), 104.2 (4%), 89.2 (7%), 77.2 (7%), 51.2 (4%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.74 (2H, d, 7.5), 7.33 (7H, m), 2.41 (3H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm; J, Hz): 153.8 (C), 150.7 (C), 131.4 (C), 131.2 (C), 128.6 (2 x CH), 127.9 (CH), 126.7 (2 x CH), 124.3 (CH), 122.3 (CH), 119.3 (CH), 111.3 (C), 110.9 (CH), 9.5 (CH₃).

Dimetil 3-(trietilsilil)ciclopent-3-eno-1,1-dicarboxilato **43**. GC-MS (m/z , M⁺ 298.1), picos representativos: 298.1 (6%), 269.1 (9%), 239.2



(41%), 209.2 (21%), 181.2 (4%), 149.2 (7%), 119.2 (63%), 117.2 (100%), 93.2 (78%), 89.2 (54%), 59.2 (30%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 5.75 (1H, s), 3.65 (6H, s), 2.99 (4H, m), 0.84 (9H, m), 0.52 (6H, m).

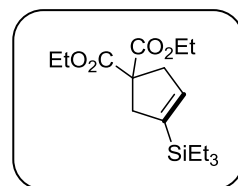
Dietil 3-(trietilsilil)ciclohex-3-eno-1,1-dicarboxilato **44**. Mezcla de isómeros inseparables. GC-MS (m/z , M⁺ 340.3), picos representativos: 340.3 (14%),



311.2 (69%), 295.1 (14%), 267.1 (32%), 237.2 (21%), 209.2 (18%), 131.2 (100%), 103.2 (38%), 87.2 (32%), 75.5 (21%), 59.2 (16%).

Diethyl 3-(triethylsilyl)cyclopent-3-ene-1,1-dicarboxylate

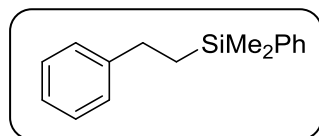
45. Mezcla de isómeros inseparables. GC-MS (m/z, M⁺ 326.2), picos representativos: 326.2 (11%), 297.1 (9%), 281.1 (10%), 253.2 (72%), 223.2 (42%), 195.1 (19%), 147.2 (33%), 131.2 (100%), 103.2 (57%), 93.2 (56%), 75.2 (27%), 59.2 (21%).



Dimetil(feniletil)(fenil)silano **46.** GC-MS (m/z,

M⁺ 240.1), picos representativos: 240.1 (<1%), 225.3 (14%), 197.3 (6%), 163.3 (9%), 162.3

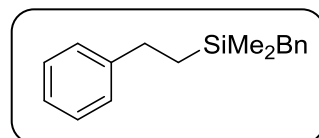
(56%), 136.3 (17%), 135.3 (100%), 121.3 (31%), 105.3 (12%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.11 (10H, m), 2.55 (2H, m), 1.04 (2H, m), 0.18 (6H, s).



Bencildimetil(feniletil)silano **47.** GC-MS (m/z,

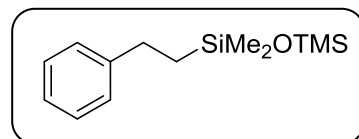
M⁺ 254.1), picos representativos: 254.1 (<1%), 239.2 (1%), 164.2 (15%), 163.2 (93%), 136.2

(13%), 135.2 (100%), 121.2 (14%), 91.2 (14%), 59.2 (36%). ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.13 (10H, m), 2.53 (2H, m), 2.03 (2H, s), 0.81 (2H, m), 0.01 (6H, s).



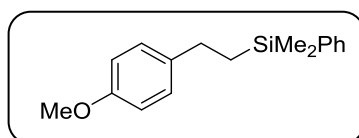
1,1,1,3,3-pentametil-3-fenetildisiloxano **48.** ¹H

NMR (δ, ppm; J, Hz): 7.11 (5H, m), 2.53 (2H, m), 0.80 (2H, m), 0.01 (9H, s), -0.05 (6H, s).



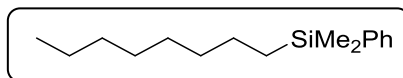
(4-metoxifenetil)dimetil(fenil)silano **49.** GC-MS

(m/z, M⁺ 270.1), picos representativos: 270.1 (12%), 255.1 (4%), 227.2 (21%), 192.2 (69%),



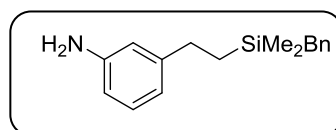
167.2 (44%), 135.2 (100%), 122.2 (43%), 105.2 (10%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 7.33 (9H, m), 3.91 (3H, s), 2.76 (2H, m), 1.30 (2H, m), 0.46 (6H, s).

Dimetil(octil)fenilsilano 50. GC-MS (m/z, $M^{+\bullet}$ 248.2), picos representativos: 248.2

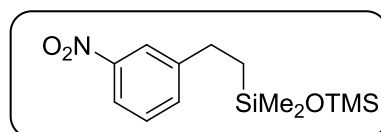


(<1%), 233.2 (6%), 170.2 (11%), 136.2 (14%), 135.2 (100%), 121.2 (26%), 105.2 (6%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 7.30 (5H, m), 1.17 (14H, m), 0.77 (3H, t, J = 6.7 Hz), 0.58 (6H, s).

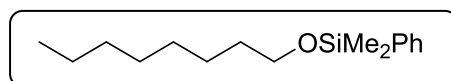
3-(2-(dimetil(fenil)silil)etil)anilina 51. $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 7.16 (9H, m), 3.44 (2H, s), 2.50 (2H, m), 2.34 (2H, s), 0.84 (2H, m), 0.03 (6H, s).



1,1,1,3,3-pentametil-3-(3-nitrofenetil)disiloxano 52. $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 7.48 (4H, m), 2.59 (2H, m), 0.80 (2H, m), 0.01 (9H, s), -0.03 (6H, s).

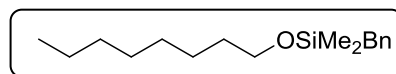


Dimetil(octiloxi)fenilsilano 53. GC-MS (m/z, $M^{+\bullet}$ 264.2), picos representativos:



264.2 (<1%), 251.2 (6%), 250.2 (23%), 249.2 (100%), 186.2 (23%), 137.2 (65%), 135.2 (36%), 121.2 (12%). $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm; J, Hz): 7.33 (5H, m), 3.47 (2H, m), 1.38 (4H, m), 1.10 (8H, m), 0.75 (3H, t, J = 5.5 Hz), 0.23 (6H, s).

Bencildimetil(octiloxi)silano 54. GC-MS (m/z, $M^{+\bullet}$ 278.3), picos representativos:

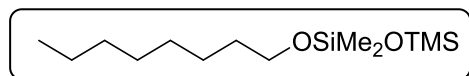


278.3 (6%), 263.2 (2%), 189.2 (5%), 188.2 (18%), 187.3 (100%), 149.2

(19%), 121.2 (11%), 91.2 (10%), 89.2 (11%), 75.2 (51%), 69.2 (17%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.12 (2H, t, J = 7.5 Hz), 6.98 (3H, t, J = 7.6 Hz), 3.48 (2H, t, J = 6.7 Hz), 2.10 (2H, s), 1.42 (2H, m), 1.14 (10H, m), 0.81 (3H, t, J = 6.3 Hz), 0.00 (6H, m).

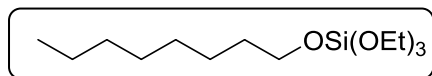
1,1,1,3,3-pentametil-3-

(octiloxi)disiloxano 55. GC-MS (m/z,



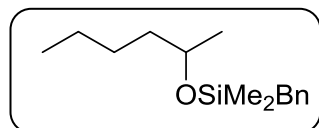
M^+ 276.1), picos representativos: 276.1 (<1%), 263.1 (5%), 262.1 (12%), 261.1 (45%), 177.1 (6%), 151.1 (8%), 150.1 (16%), 149.1 (100%), 147.1 (28%), 133.1 (31%), 71.2 (11%), 57.2 (12%), 43.2 (8%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 3.55 (2H, t, J = 6.7 Hz), 1.44 (2H, m), 1.12 (10H, m) 0.78 (3H, t, J = 6.6 Hz), 0.00 (15H, s).

Trietil octil silicato 57. GC-MS (m/z, M^+ 292.2), picos representativos: 292.2



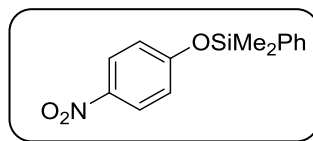
(<1%), 247.1 (7%), 150.1 (11%), 149.1 (100%), 137.1 (77%), 135.1 (39%), 119.1 (30%), 105.1 (45%), 91.1 (24%), 69.2 (33%), 63.2 (31%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 3.78 (6H, q, J = 7.0 Hz), 3.69 (2H, t, J = 6.6 Hz), 1.46 (2H, m), 1.15 (19H, m), 0.81 (3H, t, J = 6.7 Hz).

(hexan-2-iloxi)difenilsilano 58. GC-MS (m/z, M^+ 284.2), picos representativos: 284.2 (<1%), 269.1 (3%), 227.2 (50%), 206.2 (23%), 199.2 (21%),

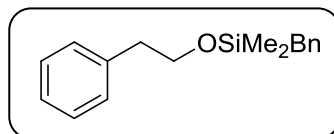


183.2 (100%), 181.2 (25%), 151.2 (10%), 128.1 (15%), 123.2 (47%), 105.2 (25%), 78.3 (9%). ^1H NMR (δ , ppm; J, Hz): 7.55 (10H, m), 5.47 (1H, s), 3.96 (1H, m), 1.49 (9H, m), 0.89 (3H, t, J = 6.7 Hz).

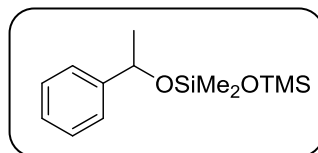
Dimetil(4-nitrofenoxi)fenilsilano 59. GC-MS (m/z, $M^{+•}$ 273.1), picos representativos: 274.1 (7%), 273.1 (33%), 260.1 (6%), 259.1 (22%), 258.1 (100%), 197.2 (11%), 135.2 (30%).



Bencildimetil(fenetoxi)silano 60. GC-MS (m/z, $M^{+•}$ 270.1), picos representativos: 270.1 (<1%), 255.2 (2%), 180.2 (17%), 179.2 (100%), 161.2 (20%), 149.2 (7%), 105.3 (27%), 99.2 (13%), 75.2 (21%).



1,1,1,3,3-pentametil-3-(1-feniletoxi)disiloxano 61. GC-MS (m/z, $M^{+•}$ 268.1), picos representativos: 269.1 (9%), 268.1 (35%), 172.2 (10%), 149.1 (44%), 133.1 (12%), 105.2 (100%), 77.2 (7%).



3.5. Referencias.

1. Calabrese, J. C.; Dahl, L. F.; Chini, P.; Longoni, G.; Martinengo, S., Synthesis and structural characterization of platinum carbonyl cluster dianions bis, tris, tetrakis, or pentakis(tri- μ 2-carbonyl-tricarbonyltriplatinum)(2-). New series of inorganic oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (8), 2614-16.
2. Chen, G.; Yang, H.; Wu, B.; Zheng, Y.; Zheng, N., Supported monodisperse Pt nanoparticles from [Pt3(CO)3(μ 2-CO)3]52- clusters for investigating support-Pt interface effect in catalysis. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (35), 12699-12705.
3. Longoni, G.; Chini, P., Synthesis and chemical characterization of platinum carbonyl dianions [Pt3(CO)6]n2- (n = ~10,6,5,4,3,2,1). A new series of inorganic oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (23), 7225-31.
4. Rubio-Marques, P.; Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., Well-Defined Noble Metal Single Sites in Zeolites as an Alternative to

Catalysis by Insoluble Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11832-11837.

5. Serykh, A. I.; Tkachenko, O. P.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B.; Beneke, M.; Jaeger, N. I.; Schulz-Ekloff, G., Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX [italic v (to differentiate from Times ital nu)]ia stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5647-5652.

6. Rayment, E. J.; Summerhill, N.; Anderson, E. A., Synthesis of phenols via fluoride-free oxidation of arylsilanes and arylmethoxysilanes. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (16), 7052-60.

7. Tamao, K.; Kumada, M.; Maeda, K., Silafunctional compounds in organic synthesis. 21. Hydrogen peroxide oxidation of alkenyl(alkoxy)silanes. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25* (3), 321-4.

8. Suzawa, K.; Ueno, M.; Wheatley, A. E. H.; Kondo, Y., Phosphazene base-promoted functionalization of aryltrimethylsilanes. *Chem. Commun.* **2006**, (46), 4850-4852.

9. Calderone, J. A.; Santos, W. L., Copper(II)-Catalyzed Silylation of Activated Alkynes in Water: Diastereodivergent Access to E- or Z-β-Silyl-α,β-Unsaturated Carbonyl and Carboxyl Compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (16), 4154-4158.

10. Li, Z.; Garcia-Dominguez, A.; Nevado, C., Pd-Catalyzed Stereoselective Carboperfluoroalkylation of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11610-11613.

11. Li, Z.; Garcia-Dominguez, A.; Nevado, C., Nickel-Catalyzed Stereoselective Dicarbofunctionalization of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (24), 6938-6941.

12. Oliver-Messeguer, J.; Liu, L.; García-García, S.; Canós-Giménez, C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Doménech-Carbó, A.; Concepción, P.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Stabilized Naked Sub-nanometric Cu Clusters within a Polymeric Film Catalyze C–N, C–C, C–O, C–S, and C–P Bond-Forming Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3894-3900.

13. Koh, M. J.; Nguyen, T. T.; Zhang, H.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., Direct synthesis of Z-alkenyl halides through catalytic cross-metathesis. *Nature* **2016**, *531* (7595), 459-465.

14. Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Grancha, T.; Fortea-Pérez, F. R.; Gascon, J.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Pardo, E., Selective Gold Recovery and Catalysis in a Highly Flexible Methionine-Decorated Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (25), 7864-7867.

15. Marta, M.; A., R. C. M.; Jesús, F. S.; Alejandro, V. M.; Mercedes, B.; Antonio, L. P.; Avelino, C.; C., H. G. J.; Miguel, L. H.; J., C. J.; Giulio, R.; Alberto, C.; Donatella, A.; Emilio, P., Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall Pt₀₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6186-6191.
16. Surleva, A. R.; Drochioiu, G., Visualizing Smoking Hazard: A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Cyanide in Cigarette Smoke and Filters. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90* (12), 1654-1657.
17. Michałowski, T.; Asuero, A. G.; Ponikvar-Svet, M.; Toporek, M.; Pietrzyk, A.; Rymanowski, M., Liebig–Denigès Method of Cyanide Determination: A Comparative Study of Two Approaches. *J. Solution Chem.* **2012**, *41* (7), 1224-1239.
18. Fortea-Pérez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 760.
19. Hong, S. B.; Mielczarski, E.; Davis, M. E., Aromatization of n-hexane by platinum-containing molecular sieves I. Catalyst preparation by the vapor phase impregnation method. *J. Catal.* **1992**, *134* (1), 349-358.
20. Ding, K.; Gulec, A.; Johnson, A. M.; Schweitzer, N. M.; Stucky, G. D.; Marks, L. D.; Stair, P. C., Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts. *Science* **2015**, *350* (6257), 189-192.

Capítulo 4. Clústeres y catalizadores monoatómicos de Pt para la hidrosililación de alquinos, alquenos y alcoholes

4.1	Introducción.	101
4.2	Clústeres de Pt ₃ y Pt monoatómico como especies activas.	104
4.3	Estudio mecanístico.....	112
4.3.1	Activación del catalizador.....	116
4.3.2	Coordinación del alquino.....	118
4.3.3	Coordinación y adición oxidativa del silano.	121
4.3.4	Inserción migratoria y eliminación reductiva.	125
4.3.5	Ciclo mecanístico completo y ecuación de velocidad.	128
4.4	Generalidad de la hidrosililación Markovnikov.	133
4.5	Diseño de nuevos catalizadores y reacciones de hidrosililación de alquenos y alcoholes relacionadas basadas en el mecanismo de reacción.	139
4.6	Conclusiones.....	145
4.7	Referencias.	146

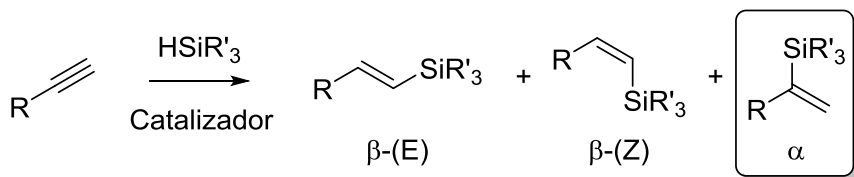
4.1 Introducción.

Los vinilsilanos son intermedios útiles en química orgánica debido a su reactividad, que incluye transformaciones de gran importancia como los acoplamientos C-C de Hiyama¹⁻⁴ y Heck,⁵⁻⁶ reacciones de Friedel-Crafts,⁷ de Diels-Alder como dienófilo,⁸ reducción enantioselectiva del doble enlace,⁹ etc. La hidrosililación de alquinos es el método más sencillo y eficiente para obtener alquensilanos en general y, por tanto, el más empleado. A diferencia de transformaciones similares como la hidroboración o la hidroestanción, la hidrosililación solo se produce en presencia de un catalizador.^{10,11}

Tras más de 50 años de investigación en este campo, los catalizadores basados en el platino siguen siendo los más empleados tanto a nivel de laboratorio como en la industria, debido a su elevada actividad catalítica, siendo capaces de catalizar la reacción incluso en partes-por-millón (ppm) a temperatura ambiente con selectividad aceptable. Se han descrito una gran variedad de catalizadores alternativos al Pt incluyendo metales nobles,¹²⁻²³ metales de la primera fila de transición,²⁴⁻²⁶ radicales,²⁷ y catalizadores ácidos de Lewis²⁸⁻²⁹ para la hidrosililación de alquinos, pero ninguno ha conseguido superarlo. Sin embargo, el completo control de la regioselectividad de la reacción es muy difícil de conseguir. De hecho, la naturaleza exacta de las especies catalíticamente activas de Pt, así como la estructura de los intermedios claves durante la reacción continúan siendo tema de debate, especialmente considerando la regioselectividad de la reacción. La elucidación de estas especies e intermedios permitiría el desarrollo de nuevos

catalizadores de Pt con regioselectividad controlada y modulable para reacciones de hidrosililación y otras reacciones relacionadas.³⁰

La figura 4.1 muestra los tres posibles productos de la hidrosililación de alquinos terminales: β -(*E*)-vinilsilano (el más estable termodinámicamente), β -(*Z*)-vinilsilano, y α -vinilsilano.^{10,31} La síntesis y funcionalización de los productos β - (adición anti-Markovnikov) ha sido muy desarrollada, llegando a obtenerse estos productos con alto rendimiento y selectividad, y con ppm de catalizadores de Pt y también otros metales incluyendo Ir,^{12-13,15-16,32} Ru,³³⁻³⁵ Rh^{14,17,19,22,33,36-37} y Co,^{14,24} entre otros. Por el contrario, los productos α -vinilsilano (adición Markovnikov) solo son accesibles mediante unos pocos catalizadores hasta la fecha, incluyendo complejos de Ru^{8,38-39} Cu,⁴⁰ Rh⁴¹ y Co⁴²⁻⁴³ como catalizadores en cantidades ≥ 1 mol%, y la mayoría a través de un paso previo de síntesis antes de la hidrosililación (empleando cantidades estequiométricas de agentes que dirigen la selectividad). El desarrollo de metodologías para obtener α -alquenilsilanos de una manera simple y barata abriría la puerta a la obtención de nuevos compuestos y a simplificar los procedimientos sintéticos existentes para obtener otras moléculas.



Procedimientos descritos:	Pt, Rh, Ir	Ru, Ir	Co, Ru, Rh
	0.005-5 mol%	1-5 mol%	1 mol%

Figura 4.1. Productos posibles en la hidrosililación de alquinos terminales.

Se ha observado que los α -vinilsilanos se obtienen al trabajar a concentraciones bajas de complejos de Pt en disolución y a temperaturas mayores a 80 °C, a pesar de que los factores estéricos en el alquino o el silano juegan en contra.⁴⁴ No se profundizó en estas indagaciones, ya que el objetivo del trabajo era evaluar el efecto de un nuevo ligando en la transformación. Sin embargo, basándonos en el conocimiento de nuestro grupo de investigación sobre la formación *in situ* de clústeres metálicos y su actividad catalítica, este resultado nos hizo plantearnos que, posiblemente trabajando en alta dilución y temperatura, se formasen especies de Pt distintas que podrían ser más activas para obtener el isómero α . Si esto es así, la preparación de estas especies de Pt durante la hidrosililación de alquinos debería permitir una mejora en la poco desarrollada selectividad Markovnikov. La elevada actividad catalítica de los clústeres metálicos es un hecho aceptado, sin embargo estos estudios siempre se han llevado a cabo en reacciones simples con solo un posible producto de reacción. De hecho, nunca antes se ha estudiado el efecto de los clústeres en la regioselectividad de reacciones más complejas con distintos isómeros como posibles productos. Por estos motivos, escogimos la hidrosililación de alquinos como una reacción modelo para evaluar el efecto que tienen los clústeres en la selectividad de reacciones orgánicas.

En las siguientes secciones se muestra como ppm de clústeres de Pt (Pt_3) catalizan la hidrosililación de alquinos Markovnikov de manera quimio- y regioselectiva en buenos rendimientos y con amplia generalidad. El TOF supera 10^6 h^{-1} para algunos sustratos y los α -vinilsilanos obtenidos dan acceso a reacciones de formación carbono-carbono poco desarrolladas como el acoplamiento de vinilsilanos a carbonilos para obtener alcoholes alílicos

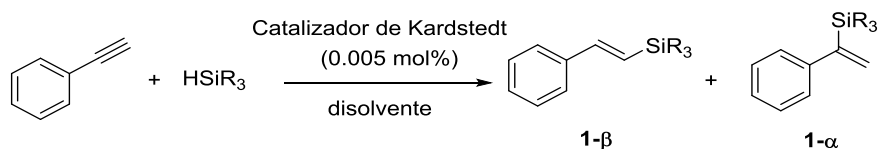
protegidos, o la metátesis de cierre de anillo de alquenos (*ring closing metathesis*, RCM) para obtener alquencil silanos cíclicos, en clara diferencia con los β -vinilsilanos, que se obtienen con especies de Pt monoatómico. También se da una visión completa del mecanismo de la hidrosililación de alquinos catalizada por Pt mostrando como la asociación de dos o tres moléculas de silano y/o átomos de Pt durante la reacción dicta la quimio-, regio- y estereoselectividad. Con esta información se pueden diseñar nuevos catalizadores de Pt con elevada actividad no solo para la hidrosililación de alquinos sino también para otras reacciones similares.

4.2 Clústeres de Pt₃ y Pt monoatómico como especies activas.

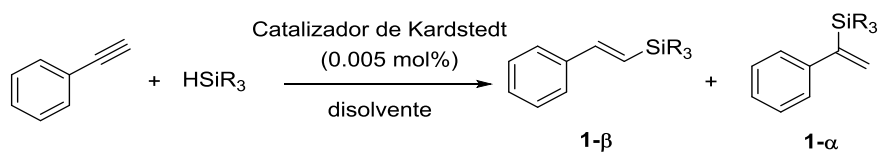
La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para la hidrosililación de fenilacetileno con distintos silanos en presencia de distintos catalizadores de Pt. Con el incremento de la temperatura de 25 a 110 °C se produce un cambio significativo en la selectividad de la reacción, del isómero β -(*E*) al α (incremento de la relación α/β de 0.3 a >3 para el fenilacetileno y de 0.1 a 1.1 para el 1-octino). El 1,1-vinilsilano geminal **1a** se obtuvo con rendimiento >65% con distintos disolventes (entradas 1-9), silanos (entradas 4, 11, 12) o precursores de Pt (entradas 4, 13-16). Se encontró la misma tendencia para el vinilsilano preparado a partir del 1-octino. La ciclohexanona como disolvente dio los mejores resultados para la reacción (entrada 6) en términos de actividad y selectividad a la hidrosililación Markovnikov, sin embargo, no se siguió empleando en el estudio ya que se obtuvieron resultados similares tanto con tolueno como con 1,4-dioxano (entradas 4 y 5, respectivamente),

siendo mucho más baratos y fáciles de purificar. El único disolvente donde el isómero α no se forma preferencialmente bajo las condiciones de reacción mencionadas es la *N,N*-dimetil formamida (DMF, entrada 10). Considerando que la DMF es un conocido agente reductor para dar nanopartículas de Pt,⁴⁵ podría ocurrir que las NPs de Pt no catalicen la hidrosililación Markovnikov. De hecho, NPs de Pt preformadas sobre carbón (Pt/C, entrada 16) apenas catalizan la reacción cuando se emplea tolueno como disolvente y los productos solo se forman tras un largo periodo de inducción (más de 2 horas) indicando que el isómero α no se forma con nanopartículas. Probablemente especies de Pt con poca atomicidad que se desprenden de las NPs son los catalizadores activos para la pequeña actividad observada en estas condiciones. Esto se correlaciona bien con la observación de que se forman NPs de Pt durante la hidrosililación en condiciones clásicas de reacción, donde solo se forma el isómero β -(*E*).^{20,46}

Tabla 4.1. Estudio de las condiciones de reacción para la hidrosililación del fenilacetileno (0.5 mmol) con distintos silanos (0.6 mmol) en 1 ml de disolvente. El rendimiento del producto β -(Z) es menor al 1% a menos que se indique lo contrario. Los porcentajes indican rendimientos mediante cromatografía de gases (GC) empleando dodecano como patrón interno. TOF_0 calculado a partir de la velocidad inicial de la reacción (conversiones menores al 20%). El balance de masas se completa con alquino sin reaccionar.



Ent.	Pt cat	R ₃	Disolvente	T (°C)	t (h)	TOF ₀ (h ⁻¹)	Rend. (%)	
							β ^[a]	α
1 ^[b]	Kardstedt	Et ₃	tolueno	25	1	n.m.	76	15
2	Kardstedt	Et ₃	tolueno	60	17	n.m.	43	5
3	Kardstedt	Et ₃	tolueno	80	7	n.m.	17	47
4	Kardstedt	Et₃	tolueno	110	0.5	4.4·10⁴	26	72
5	Kardstedt	Et₃	1,4-dioxane	110	0.7	5.4·10⁴	21	78
6	Kardstedt	Et ₃	CyO	110	0.3	1.1·10 ⁵	18	81
7	Kardstedt	Et ₃	Octano	110	0.3	5.4·10 ⁴	27	72
8	Kardstedt	Et ₃	PhCl	110	0.3	1.1·10 ⁵	25	74
9	Kardstedt	Et ₃	Diglima	110	0.3	3.6·10 ⁴	20	79
10	Kardstedt	Et ₃	DMF	110	17	1.6·10 ²	5	8



Ent.	Pt cat	R ₃	Disolvente	T (°C)	t (h)	TOF ₀ (h ⁻¹)	Rend. (%)	
							β ^[a]	α
11	Kardstedt	Me ₂ Ph	tolueno	110	1	n.m.	24	66
12	Kardstedt	Me ₂ Bn	tolueno	110	5	n.m.	26	73
13 ^[c]	Pt/SiO ₂	Et ₃	tolueno	110	1	n.m.	25	73
14	H ₂ PtCl ₆	Et ₃	tolueno	110	6	n.m.	25	74
15 ^[d]	PtO ₂	Et ₃	tolueno	110	0.7	n.m.	25	74
16 ^[e]	Pt/C	Et ₃	tolueno	110	24	n.m.	16	25

[a] isómero *E*. [b] 0.5 mol% Pt, 6% β-(*Z*). [c] Pt/SiO₂ 1 wt%. [d] 0.05 mol% Pt. [e] Se empleó Pt/C 10 wt% comercial, tiempo de inducción 2 h, Et = etil, Me = metil, Ph = fenil, Bn = bencil, Kardsted = Platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, CyO = ciclohexanona, DMF = *N,N*-dimetil formamida, PhCl = clorobenceno, n.m. = no medido.

Parece lógico pensar que los distintos compuestos de Pt evolucionan *in situ* en el medio de reacción para formar las especies responsables de la actividad catalítica observada, ya que la selectividad de la hidrosililación Markovnikov es constante en las condiciones descritas para todos los compuestos de Pt con distinto estado de oxidación y agregación, siendo la única diferencia el tiempo de inducción tras el cual comienza la reacción (figura 4.2).

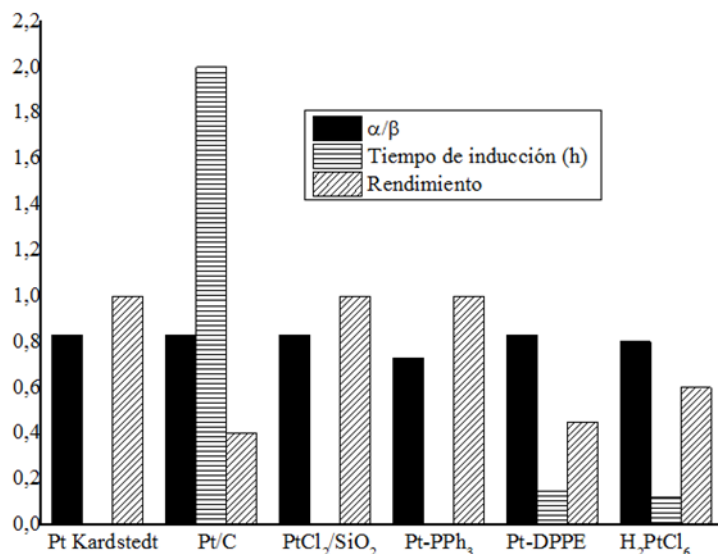


Figura 4.2. Hidrosililación de 1-octino (0.5 mmol) con HSiEt₃ (0.6 mmol) en tolueno (1 ml) a 110 °C con catalizador de Karstedt (0.005 mol%). Las barras representan relación α/β , tiempo de inducción en horas y rendimiento a tiempo final (24 horas) en tanto por uno. DPPE = 1,2-bis(difenilfosfino)etano.

El análisis de la reacción con 50 ppm del catalizador de Karstedt por espectrometría de masas (ESI-QTOF) detectó la presencia de pequeños clústeres de 3-4 átomos de Pt junto con menores cantidades de Pt₂. La atomicidad de cada clúster se asigna de manera inequívoca gracias al patrón isotópico característico del Pt. De acuerdo con el modelo de Jellium, esos clústeres (Pt₃₋₄) deberían absorber y emitir (fluorescencia) radiación UV-vis en el rango 300-360 nm.⁴⁷ De hecho, se observa absorción durante la reacción a 110 °C cuando se forma el isómero α (Figura 4.3a) y el espectro de fluorescencia en la figura 4.3b confirma los resultados de absorción. Al trabajar en condiciones de reacción que favorecen la formación del isómero

β , no se observa ninguna absorción o emisión correspondiente a clústeres, solamente la absorción de plasmón debida a las NPs de Pt. Estos resultados apoyan la formación de clústeres de Pt_{3-4} durante la reacción a 110 °C con 0.005 mol% de catalizador de Karstedt sin formación de nanopartículas, de acuerdo con la descomposición de complejos de Pt a clústeres en benceno o acetona a reflujo,⁴⁸⁻⁴⁹ y apunta a que estos podrían ser las especies activas para la formación del isómero α . Medidas de potencial Zeta de la reacción a 110 °C muestran un valor de -3 mV para los clústeres formados, mucho mayor que para nanopartículas (-20 a -50 mV⁵⁰) lo que apoyaría la presencia de clústeres de Pt casi neutros.

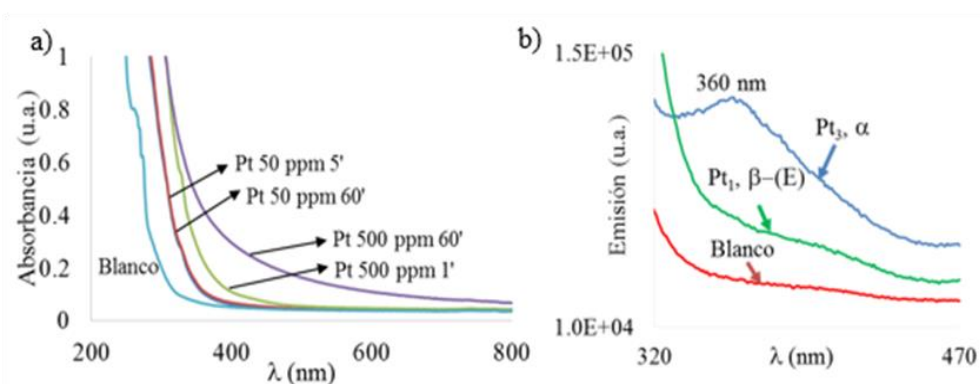


Figura 4.3. a) Espectro de absorción UV-vis de la mezcla de reacción y b) Espectro de emisión, fluorescencia (excitación a 250 nm). Condiciones A: 0.5 mmol de 1-octino, 0.6 mmol of $HSiEt_3$, 1 ml de 1,4-dioxano, 0.005 mol% Karstedt, 110 °C. B: como A, pero 0.05 mol% Pt, 60 °C. C: blanco, 0.005 mol% Pt sin reactivos, 110 °C.

Para confirmar que los clústeres de Pt_3 y no otras especies son los catalizadores activos para la formación de α -vinilsilanos, se prepararon los

siguientes clústeres de Chini: $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3$,⁴⁷ $\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5$ ⁵¹ y $\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{10}$.⁴⁷ Estos clústeres tienen una estructura laminar que solo expone a los reactivos las dos unidades de Pt_3 de los extremos, donde los ligandos CO se intercambian con los alquinos en disolución en menos de 1 minuto (Figura 4.4, izquierda).⁵² Cuando la reacción del 1-octino con el trietilsilano se llevó a cabo con distintos clústeres de Chini en las condiciones de reacción que favorecen la reacción anti-Markovnikov (25 °C, 0.1 mol% of Pt, >95% de β -vinilsilano con sales y complejos de Pt), el vinilsilano α fue el producto mayoritario de reacción sin observar ningún periodo de inducción, en contraste con el catalizador de Karstedt. Medidas de UV-vis confirmaron que los clústeres preformados no se descomponen durante la reacción (Figura 4.5). De hecho, estos clústeres son lo suficientemente estables como para llevar a cabo la reacción usando como disolvente DMF a 110 °C sin agregarse y obtener preferencialmente el isómero α , tanto con fenilacetileno como con 1-octino. Por el contrario, el catalizador de Karstedt se agrega a NPs en DMF y no es activo para la hidrosililación (Tabla 4.1, entrada 16). Los clústeres preformados evitan la agregación y su actividad es similar a los clústeres formados *in situ* con el catalizador de Karstedt. La velocidad de hidrosililación para los distintos clústeres de Chini está relacionada con el número de caras expuestas y se puede extrapolar al valor de los clústeres formados a partir del catalizador de Karstedt (Figura 4.4, derecha). El valor experimental encontrado para los clústeres generados *in situ* es ~20% más bajo que el predicho si se asume la formación cuantitativa de los clústeres. Sin embargo esta desviación se corresponde con las cantidades de catalizador selectivo a β presente en las condiciones de reacción. Otra explicación alternativa es que la selectividad de los clústeres de Pt_3 no es completa y la

selectividad observada es una media de las selectividades de cada especie de Pt presente con sus respectivos niveles de especiación. En cualquier caso, podemos concluir que los clústeres de Pt₃ son catalizadores muy activos para la hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales y que esos clústeres pueden ser preformados y puestos en reacción. Un ejemplo de la actividad excepcional de estos clústeres es el valor de TOF₀ (calculado a partir de la velocidad inicial de la reacción) de 1.0·10⁶ h⁻¹ para la hidrosililación de 1-octino con 4 equivalentes de trietilsilano.

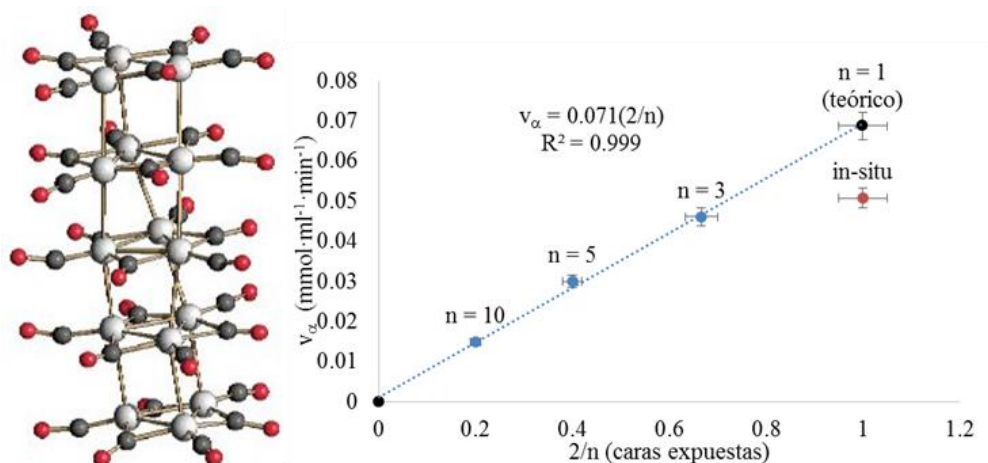


Figura 4.4. Izquierda) Representación de la estructura química de [Pt₃(CO)₆]⁵⁻ (Pt blanco, C gris, O rojo). Los clústeres de Chini crecen en el eje z debido a enlaces Pt-Pt *d-d*. Derecha) Velocidad de formación de α -alquenilsilano del 1-octino con trietilsilano catalizado por [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (0.005 mol% Pt). Los valores son la media de tres medidas, las barras de error dan una incertidumbre del 5%.

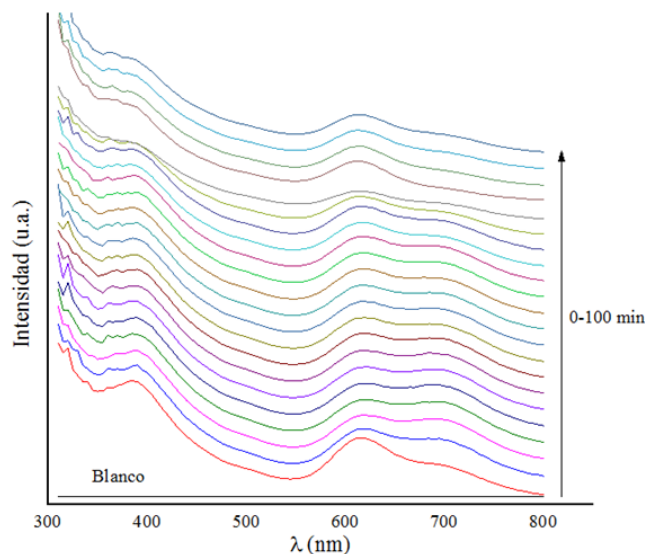


Figura 4.5. Espectro UV-vis de absorción para la reacción de hidrosililación de 1-octino con trietilsilano en 1,4-dioxano catalizado por 0.1 mol% de clústeres de Chini a temperatura ambiente hasta 100 minutos de reacción. Se puede observar que los clústeres no se descomponen con el tiempo, manteniendo su estructura original.

4.3 Estudio mecanístico.

El mecanismo de Chalk-Harrod, junto con su versión modificada, son los más aceptados para la hidrosililación de alquinos y alquenos catalizada por platino.¹⁰ La figura 4.6 muestra los posibles “caminos” para obtener los isómeros α - y β -(*E*) a través de ambos mecanismos con catalizadores de Pt₃ y Pt₁ respectivamente. Una vez que el catalizador activo se forma a partir del precursor, el ciclo mecanístico consiste en cuatro pasos: 1) coordinación del alquino al Pt; 2) adición oxidativa del silano, que es generalmente la etapa

limitante de la velocidad de reacción (rds); 3) inserción migratoria del alquino a través de hidroplatinación (Chalk-Harrod) o sililplatinación (Chalk-Harrod modificado⁵³); y 4) eliminación reductiva dando lugar al producto y al catalizador que puede volver a comenzar el ciclo catalítico.

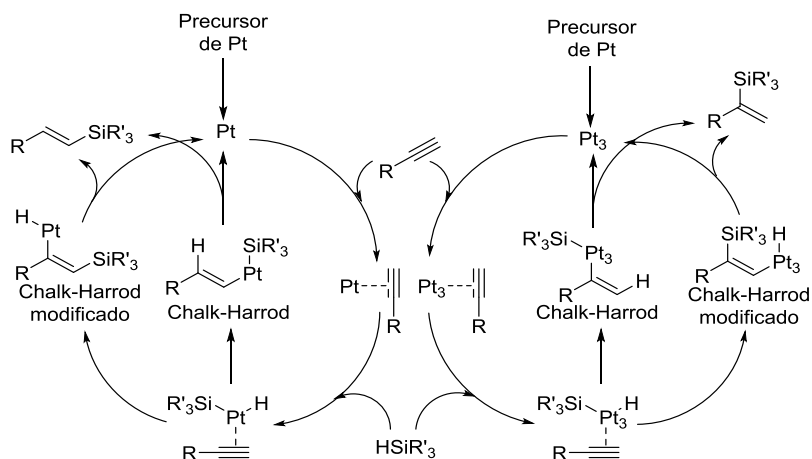


Figura 4.6. Posibles caminos de reacción para la hidrosililación de alquinos para obtener los isómeros β-(E) (izquierda) y α (derecha) a través del mecanismo Chalk-Harrod y su versión modificada.

El estudio del orden de reacción del catalizador y los reactivos muestra que la formación de especies activas de platino es el paso determinante de la velocidad de reacción (*rate determining step*, rds) a bajas concentraciones de catalizador (menor a 50 ppm), ya que se pasa de orden 1 a orden 2 respecto a la concentración de catalizador (Figura 4.7b). La velocidad es de primer orden respecto al silano y menos uno respecto al alquino (Figura 4.7a). Estos resultados apuntan a que la fuerte coordinación del alquino al centro metálico dificulta la reacción de hidrosililación.

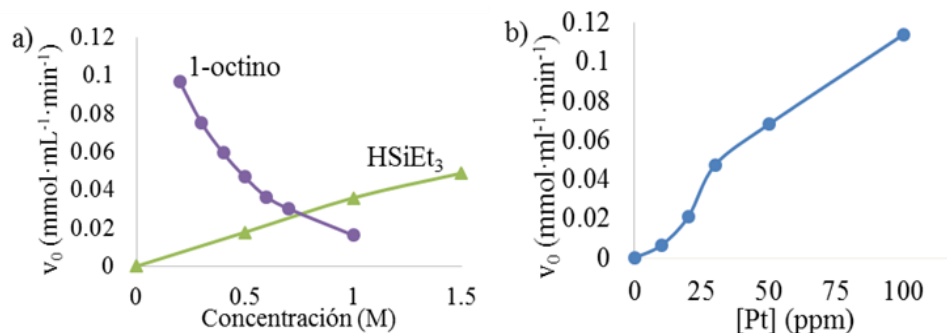


Figura 4.7. Efecto de la concentración de a) silano y alquino y b) Pt Karstedt en la velocidad de hidrosililación. [Pt] en ppm respecto a [alquino]. Condiciones de reacción: 1-octino 0.5 mmol, HSiEt₃ 0.6 mmol, tolueno 1 ml, 110 °C.

La tabla 4.2 muestra los parámetros de activación del estado de transición para los catalizadores Pt₁ y Pt₃ calculados experimentalmente mediante la ecuación de Eyring-Polanyi (ver abajo) para dos alquinos (1-octino y fenilacetileno) y dos silanos (HSiEt₃ y 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, TMDS) diferentes. Las especies de Pt₁ y Pt₃ son generadas, bajo condiciones de reacción, en altos rendimientos (>90%) a partir del catalizador de Karstedt. En el caso del Pt₁ se evita la agregación añadiendo un 10 mol% de 2,2,6,6-tetrametilpiperidine 1-oxil (TEMPO) respecto al reactivo limitante (0.05 M). Esta metodología, validada por estudios comparativos con catalizadores de Pt monoatómico soportado⁵⁴ y clústeres de Pt₃ preformados⁵⁵ a diferentes temperaturas y concentraciones, evita el uso de ligandos⁵⁶ y la consiguiente modificación de la actividad catalítica de los átomos de Pt.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Tabla 4.2. Entalpía y entropía del estado de transición para la hidrosililación de alquinos (0.5 M) con trietilsilano (0.6 M) o TMDS (0.125M) catalizado por Pt₁ y Pt₃ (2.5·10⁻⁵ M). Las reacciones se han llevado a cabo a temperaturas de 80, 95, 110 and 125 °C. TMDS = tetrametil disiloxano, PhCCH = fenilacetileno.

Alquino + Silano	Entrada	Pt cat.	ΔH[‡] (KJ·mol⁻¹)	ΔS[‡] (J·K⁻¹· mol⁻¹)
1-Octyne + HSiEt ₃	1a 1b	Pt ₁ Pt ₃	47 ± 3 103 ± 1	-185 ± 8 -35 ± 3
PhCCH + HSiEt ₃	2a 2b	Pt ₁ Pt ₃	50 ± 3 114 ± 6	-192 ± 10 -15 ± 15
PhCCH + TMDS	3a 3b	Pt ₁ Pt ₃	31 ± 4 46 ± 5	-200 ± 18 -170 ± 12

Los resultados muestran que los parámetros de activación no dependen del alquino (entradas 1 y 2), sino de las especies catalíticas (entradas 1a y 2a vs. 1b y 2b) y del silano (entradas 2 y 3) indicando que el catalizador y el silano participan en el rds pero no así el alquino. El Pt₁ tiene una entalpía del estado de transición y valores de entropía considerablemente menores que el Pt₃ (50 KJ·mol⁻¹ y -190 J·K⁻¹mol⁻¹ vs. 110 KJmol⁻¹ y -25 J·K⁻¹mol⁻¹). El estado de transición para el Pt₁ está más asociado que para el Pt₃. Para explicar este fenómeno, se ha estudiado el mecanismo de reacción para Pt₁ y Pt₃, es decir, la hidrosililación de alquinos β- y α-favorecida, a través de experimentos cinéticos, espectroscópicos, isotópicos y competitivos. A

continuación se muestra una discusión paso por paso del mecanismo, incluyendo una ecuación general plausible para la reacción.

4.3.1 Activación del catalizador.

Los compuestos metálicos de partida en procesos catalizados por metales, pueden evolucionar con la ayuda del disolvente, los reactivos y la temperatura, para formar las especies que realmente catalizan la reacción. A veces, el cambio en el estado de oxidación del metal o la agregación a clústeres o NPs pueden presentar un tiempo de inducción medible como consecuencia de que el paso determinante de la velocidad de reacción (rds),⁵⁷ al menos en los primeros instantes hasta que se alcanza el estado estacionario, es la formación del catalizador (en lugar de algún paso dentro del ciclo catalítico).

Para la hidrosililación *anti*-Markovnikov catalizada por átomos de Pt, la formación de las especies activas (posiblemente a través de la coordinación de un reactivo) es inmediata; no hay un tiempo de inducción antes del comienzo de la reacción. La formación de clústeres de Pt₃ por agregación del precursor metálico también es muy rápida cuando la concentración es mayor a 50 ppm mientras que a menores concentraciones aparece un tiempo de inducción y la dependencia cinética del orden de reacción con respecto a [Pt] cambia de primer a segundo orden (Figura 4.7b). El mecanismo de la agregación del clúster tiene posiblemente una naturaleza radicalaria ya que está inhibido por TEMPO. Sin embargo, el TEMPO no afecta en absoluto a

la reacción si se añade después del comienzo de la reacción o desde el principio cuando se emplean clústeres preformados de Chini como catalizadores (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Efecto de la adición de TEMPO. Fenilacetileno (0.5 mmol), trietilsilano (0.6 mmol), Pt Kardstedt o $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol), tolueno (1 ml), 110 °C.

Catalizador	Aditivo	$V_{0\alpha} \cdot 10^3$ ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)	$V_{0\beta} \cdot 10^3$ ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)	$V_{0\alpha}/V_{0\beta}$
Pt Kardstedt	-	14.0	4.5	3.11
Pt Kardstedt	TEMPO	1.4	5.1	0.27
Pt Kardstedt	TEMPO (10')	17.5	4.9	3.57
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$	-	6.1	2.2	2.77
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$	TEMPO	6.0	2.1	2.86

La temperatura también es un parámetro importante en la activación del catalizador en general, y en la formación de clústeres en particular. La formación de clústeres es generalmente más demandante en energía que las reacciones orgánicas que catalizan, necesitando temperaturas más elevadas para su formación. De hecho, en la hidrosililación del 1-octino, el cambio en la selectividad comienza a temperaturas superiores a 80 °C, indicando que los clústeres se forman a partir de esa temperatura a una velocidad que compite con la reacción catalizada por las especies atómicas de Pt (Figura 4.8).

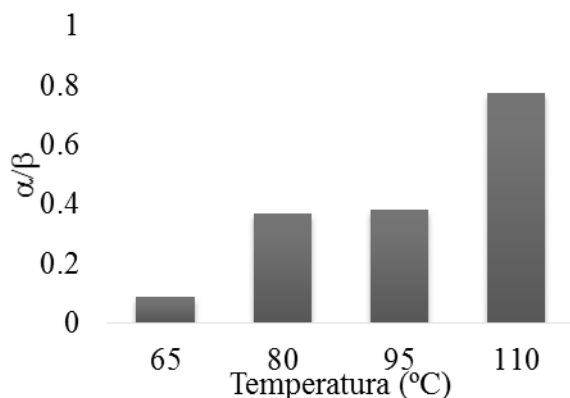


Figura 4.8. Ratio α/β para la hidrosililación del 1-octino (0.5 M) con trietilsilano (0.6 M) en tolueno (1 ml) catalizado por Pt Karstedt ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M) a diferentes temperaturas.

4.3.2 Coordinación del alquino.

El orden de reacción de los reactivos y catalizadores se calculó a partir de experimentos cinéticos obteniendo valores de +1 con respecto a [Pt] y [silano] y -1 con respecto al [alquino] (Figura 4.7) para catalizadores de Pt₁ y Pt₃. La dependencia negativa de la velocidad con respecto a la concentración de alquino sugiere la saturación de sitios de Pt con moléculas de alquino al comienzo de la reacción, de acuerdo con la naturaleza alquinoafílica del metal. Esta hipótesis está soportada por la distinta velocidad relativa entre alquinos en función de sus propiedades electrónicas: fenilacetilenos deficientes en electrones < fenilacetilenos ricos en electrones < alquinos alquílicos, como se muestra en el gráfico de Hammett de la figura 4.9. Los alquinos deficientes en electrones retiran densidad electrónica del

metal haciendo la adición oxidativa más lenta. Además, la reacción competitiva entre el fenilacetileno y el 1-octino muestra una disminución de la velocidad de reacción del segundo, pero no del primero (Tabla 4.4) con respecto a las reacciones individuales, de acuerdo a la mayor habilidad π -donadora del fenilacetileno, indicando una peor accesibilidad del silano al centro catalítico. El efecto isotópico (KIE) para el fenilacetileno deuterado en la posición terminal da un valor de 1.1 ± 0.1 para ambos catalizadores, lo que indica que las especies σ -Pt alquilil no participan durante la reacción.

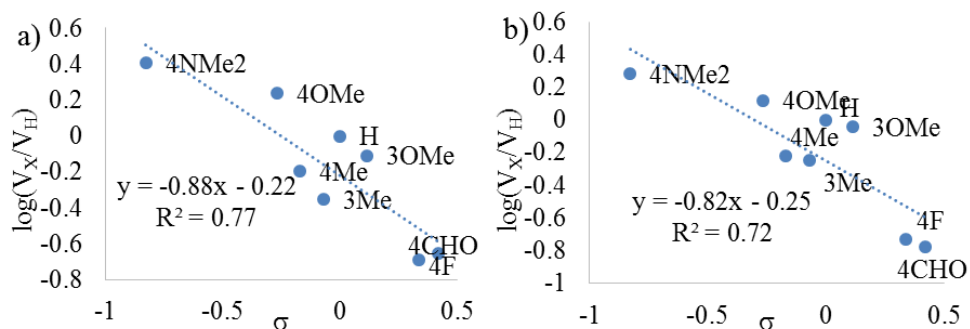


Figura 4.9. Gráfico Hammett de fenilacetilenos *para*- y *meta*-sustituidos.

a) α , b) β . Condiciones de reacción: alquino 0.5 mmol, HSiEt₃ 0.6 mmol, Pt Kardstedt 0.005 mol%, tolueno (1 ml), 110 °C.

Tabla 4.4. Velocidad de reacción para la hidrosililación del 1-octino y el fenilacetileno individual y competitivo. Experimentos individuales: alquino 0.5 mmol, silano 0.6 mmol, Pt Kardstedt $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol, tolueno 1 ml, 110 °C. Competitivos: 1-octino 0.25 mmol, fenilacetileno 0.25 mmol, Pt Kardstedt $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol, tolueno 1 ml, 110 °C.

<i>Alquino</i>	<i>Individual</i> (<i>mmol·ml⁻¹·h⁻¹</i>)	<i>Competitivo</i> (<i>mmol·ml⁻¹·h⁻¹</i>)
<i>1-octino</i>	0.0192	0.0051
<i>fenilacetileno</i>	0.0107	0.0105

La inhibición de la reacción por coordinación del alquino indica que el paso determinante ocurre tras la coordinación del alquino (probablemente la coordinación del silano o la adición oxidativa) y es reversible con el equilibrio hacia el catalizador coordinado con el alquino, siendo necesario el aumento en la concentración de silano para desplazar el equilibrio hacia la siguiente especie del ciclo catalítico, favoreciendo así la reacción global. Una explicación alternativa consiste en la formación reversible de especies fuera del ciclo con el platino totalmente coordinado por moléculas de alquino. Cualquiera de estas explicaciones lleva a las mismas observaciones experimentales y, por simplicidad, asumiremos la primera con el objeto de reducir el número de especies catalíticas en el cálculo de la ecuación teórica de velocidad.

4.3.3 Coordinación y adición oxidativa del silano.

La adición oxidativa del silano sobre el catalizador es habitualmente el rds de la hidrosililación. Considerando la ecuación experimental de la velocidad calculada a partir de los estudios cinéticos preliminares, bien la coordinación o la adición oxidativa del silano deberían ser el rds también para los clústeres de Pt₃. De hecho, el efecto isotópico medido (KIE) para la hidrosililación de fenilacetileno con H(D)SiEt₃ es de 2.0 y 1.8 ± 0.1 para los catalizadores de Pt₁ y Pt₃ respectivamente, lo que indica que el enlace Si-H(D) se rompe durante el paso determinante de la reacción, apuntando a la adición oxidativa. El gráfico de Hammett para distintos dimetilfenilsilanos *para*-sustituídos preparados por un método descrito²⁹ da una clara pendiente negativa para los productos α - y β - ($\rho_\alpha = -0.60$, $\rho_\beta = -0.50$, Figura 4.10) reforzando esta hipótesis, junto con los diagramas de la figura 4.9 para fenilacetilenos sustituidos. Estos resultados confirman la construcción de carga positiva durante el paso de adición oxidativa, lo que constituye el rds de la reacción. La coordinación del silano al catalizador de Pt ocurre a través de interacción σ ,⁵⁸ tras desplazar una de las moléculas de alquino, previamente a la adición oxidativa.

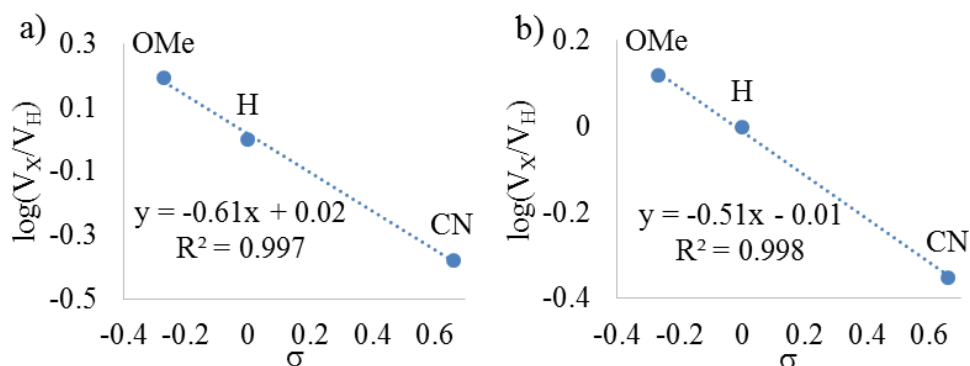


Figura 4.10. Diagramas de Hammett para dimetilfenilsilanos para-sustituídos. a) α -alquenilsilano; b) β -alquenilsilano. Condiciones de reacción: fenilacetileno 0.5 mmol, *p*-R-PhMe₂SiH 0.6 mmol (R= OMe, H, CN), Pt Kardstedt 0.005 mol%, tolueno 1 ml, 110 °C.

Un estudio cinético detallado de la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de silano muestra que para el Pt₃ existe una dependencia lineal (orden 1) para cualquier concentración de silano (entre 0.1 y 1 M), mientras que para las especies de Pt₁ hay un cambio de dependencia, de lineal a cuadrática, a concentraciones bajas de silano (Figura 4.11a y b). Los resultados comentados para el Pt₃ se pueden acomodar al mecanismo de Chalk-Harrod, sin embargo, el cambio en el orden de reacción de 1 a 2 para el silano, que solo ocurre para el Pt₁, se escapa al modelo. La dependencia cuadrática de la velocidad de reacción con la concentración de silano indica que dos de estas moléculas participan en la adición oxidativa (rds). Al llevar a cabo la hidrosililación de 1-octino con DSiEt₃ y HSiPr₃ al mismo tiempo, se encontraron los productos mezclados HSiEt₃ y DSiPr₃ desde el comienzo de la reacción por GC-MS junto con todos los posibles productos de hidrosililación, lo que indica la interacción de dos unidades

distintas de Si-H durante la reacción. La posibilidad de llevar a cabo dos adiciones oxidativas consecutivas sobre átomos Pt(0) es muy improbable ya que llevaría a un intermedio Pt(IV) difícil de formar y de evolucionar a los productos observados.⁵⁸ Considerando que la adición oxidativa de enlaces apolares como el H-Si ocurre por un mecanismo concertado y no S_N2 ,⁵⁹ una interpretación más razonable es la formación del estado de transición **III-A** (Figura 4.11, arriba). En esta estructura, dos moléculas de silano forman un anillo de 5 miembros con el átomo de Pt permitiendo una adición oxidativa cooperativa. Nuestras evidencias experimentales apoyan esta hipótesis. La figura 4.12 muestra que la hidrosililación del fenilacetileno con el disilano $(HMe_2Si)_2O$ muestra un claro primer orden respecto a [silano] y una velocidad mucho más rápida que el trietilsilano, mientras que el 1,4-bis(dimetilsilil)benceno, que tiene los dos átomos de silicio lejos uno del otro, muestra una dependencia de segundo orden. Estos resultados se explican fácilmente por el estado de transición **III-A**, ya que las moléculas que contienen dos grupos Si-H a la distancia apropiada tienen una geometría favorecida para facilitar el estado de transición de 5 miembros siendo la adición oxidativa más rápida y la velocidad de reacción de primer orden respecto a la concentración de disilano.

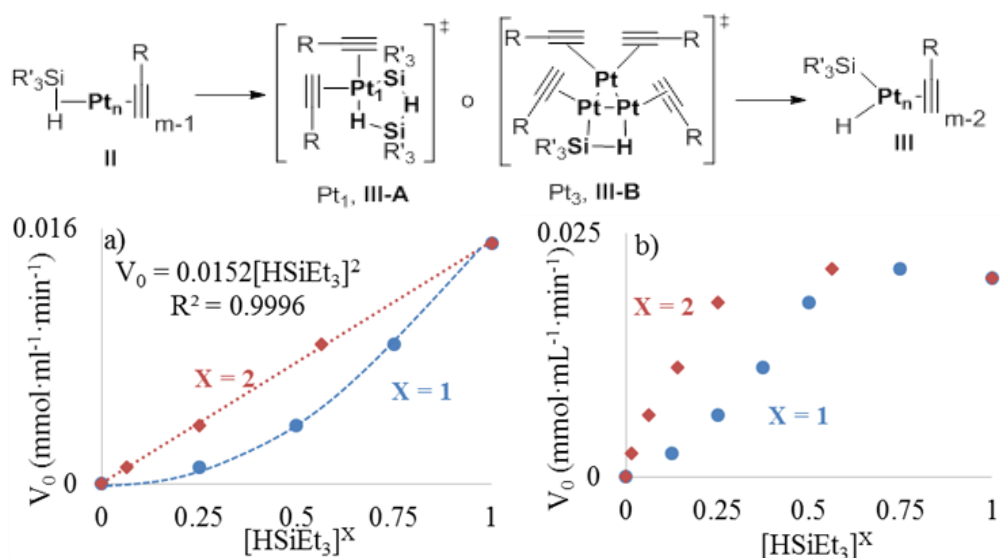


Figura 4.11. Arriba: Posibles estados de transición para la adición oxidativa con Pt₁ y Pt₃. Abajo: Velocidad de reacción respecto a [HSiEt₃] y [HSiEt₃]² para Pt₁ (a) y Pt₃ (b) a concentraciones crecientes de HSiEt₃. Fenilacetileno (0.5 mmol), Pt Kardstedt 2.5·10⁻⁵ mmol (0.05 mmol de TEMPO en a); tolueno (1 ml), 110 °C.

Por otro lado, para los clústeres de Pt₃, la reacción es de primer orden respecto a [silano], lo que quiere decir que solo una molécula de silano está involucrada en el estado de transición. En este caso, la adición oxidativa puede ocurrir en dos átomos de Pt diferentes del clúster a través de un estado de transición de 4 miembros **III-B** (más favorecido que el de 3 miembros).⁵⁹⁻⁶⁴ Este resultado apunta a la asociación atómica (Pt, Si-H) como parámetro clave durante la reacción, y cuestiona el estado de transición de 3 miembros altamente tensionado para la adición oxidativa, postulado en el mecanismo de Chalk-Harrod.

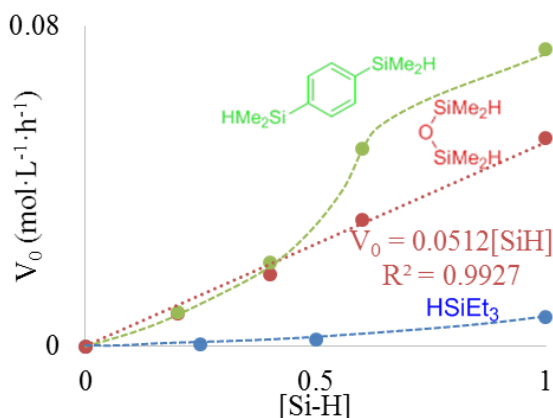


Figura 4.12. Velocidad inicial de reacción respecto a la concentración de silano para la hidrosililación de fenilacetileno (1 M) en tolueno, con Pt Karstedt $2.5 \cdot 10^{-5}$ mmol, 110 °C, con distintos silanos y disilanos.

4.3.4 Inserción migratoria y eliminación reductiva.

La inserción migratoria es el paso que determina la regioselectividad de la reacción de hidrosililación. En el mecanismo de Chalk-Harrod, ocurre a través de la hidroplatinoación del alquino, mientras que en su versión modificada, a través de sililplatinoación. El mecanismo de este paso tiene que ser diferente para las especies de Pt₃ y Pt₁ para poder explicar las diferencias de regioselectividad de ambos catalizadores. Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) bidimensional con efecto Overhauser nuclear (NOESY) del 1-trietilsilil estireno deuterado, muestran que la hidrosililación Markovnikov con Pt₃ procede completamente de manera *syn*, como ocurre para los mecanismos publicados con catalizadores de platino para la reacción *anti*-Markovnikov y en este caso con el catalizador de Pt₁.

En el caso de los clústeres Pt_3 , la inserción migratoria también puede ocurrir a través de hidroplatinación (Pt a la posición interna del alquino) o sililplatinación (Pt va a la posición externa del alquino, figura 4.6). Las posiciones interna y externa de alquinos terminales se encuentran muy polarizadas (especialmente en alquinos aromáticos), por lo que la regioselectividad puede ser considerada como un efecto electrónico. El platino se insertará en la posición más favorecida electrónicamente. Para el Pt_3 , la selectividad se puede explicar por el ataque del carbono nucleofílico del alquino (terminal) al átomo de Pt^{II} más electrofílico (en el Pt_3 , el unido al silano) con la unión del silano a la posición interna, dando el intermedio **IV-B** (Figura 4.14).

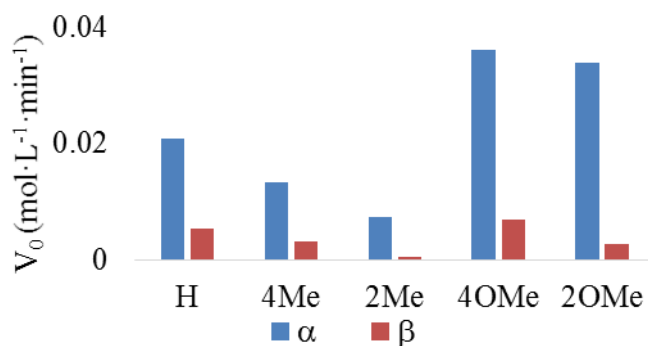


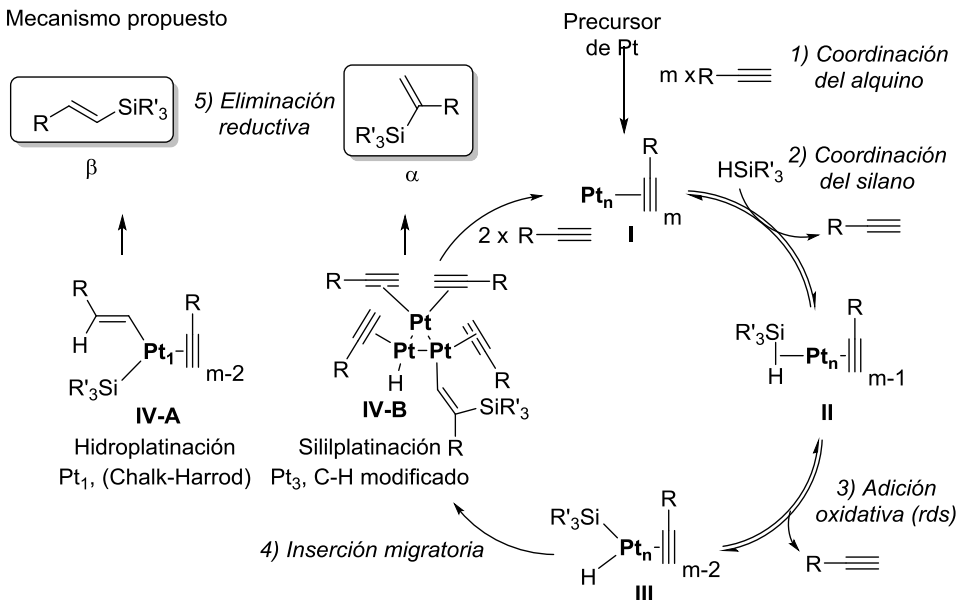
Figura 4.13. Velocidad de reacción para diferentes fenilacetilenos sustituidos catalizada por Pt_3 .

En la reacción con un alquino interno extremadamente polarizado como es el trimetilsilil fenilacetileno, donde la diferencia de cargas entre los dos átomos de carbono es comparable a un alquino terminal, se observa un cambio en la selectividad: ratio α/β 0.37 (Pt_1) y 0.60 (Pt_3). Este cambio en la selectividad es menor que en alquinos terminales debido al impedimento

estérico del carbono unido al TMS, que desfavorece la selectividad Markovnikov según el paso de sililplatinación. Por contra, no se encontraron diferencias en el ratio α/β con los catalizadores de Pt₁ y Pt₃ para alquinos internos (arilo-arilo, arilo-alquilo, alquilo-alquilo), donde los dos átomos de carbono del triple enlace son estérica y electrónicamente más similares, lo que demuestra que la electrónica del alquino y del catalizador es determinante para la reacción de hidrosililación de alquinos catalizada por Pt₃.^{56,65-66} Además, cuando se compara la reactividad para fenilacetilenos *orto*- y *para*-sustituídos, que son electrónicamente similares, con clústeres de Pt₃, la velocidad *anti*-Markovnikov es significativamente menor para los primeros, mientras que la velocidad Markovnikov es similar (Figura 4.13), indicando que las propiedades estéricas también juegan un papel en la regioselectividad.⁶⁷ Específicamente, el intermedio *anti*-Markovnikov debe estar estéricamente desfavorecido cuando grupos *orto* están presentes, confirmando que se produce la sililplatinación para los clústeres de Pt₃ favoreciendo la reacción Markovnikov. Para el Pt₁, la inserción migratoria ocurre a través de hidroplatinación (como en el mecanismo tradicional de Chalk-Harrod) favoreciendo el producto *anti*-Markovnikov.

4.3.5 Ciclo mecanístico completo y ecuación de velocidad.

a) Mecanismo propuesto



b) Estados de transición propuestos para la adición oxidativa (paso 3)

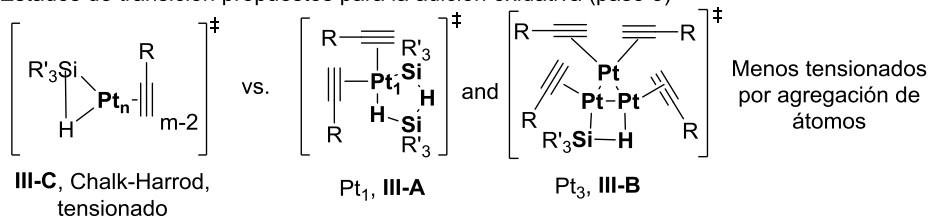


Figura 4.14. (a) Mecanismo propuesto y (b) estados de transición alternativos para la adición oxidativa.

Con todas las evidencias mostradas en las secciones anteriores, podemos proponer un ciclo mecanístico completo que explique la reactividad para ambos Pt_1 y Pt_3 (Figura 4.14). Este ciclo está compuesto por un paso de activación: 1) coordinación del alquino; y cuatro pasos dentro del ciclo catalítico: 2) coordinación del silano; 3) adición oxidativa a través de

asociación atómica; 4) inserción migratoria (Pt₁ hidropalatinación, Pt₃ sililplatinación); y 5) eliminación reductiva.

Teniendo en cuenta los pasos elementales del mecanismo propuesto (Figuras 4.14 y 4.15), se puede calcular la ecuación cinética teórica para la hidrosililación de alquinos Markovnikov catalizada por Pt₃ usando la aproximación del estado estacionario. En el ciclo catalítico, se supone que la concentración de intermedios se mantiene igual una vez se alcanza el equilibrio. La cantidad de catalizador es más de 10.000 veces menor a la cantidad de reactivos (número de *turnover*, TON > 10.000), así que, podemos suponer que la reacción alcanza el equilibrio inmediatamente después del comienzo de la misma.

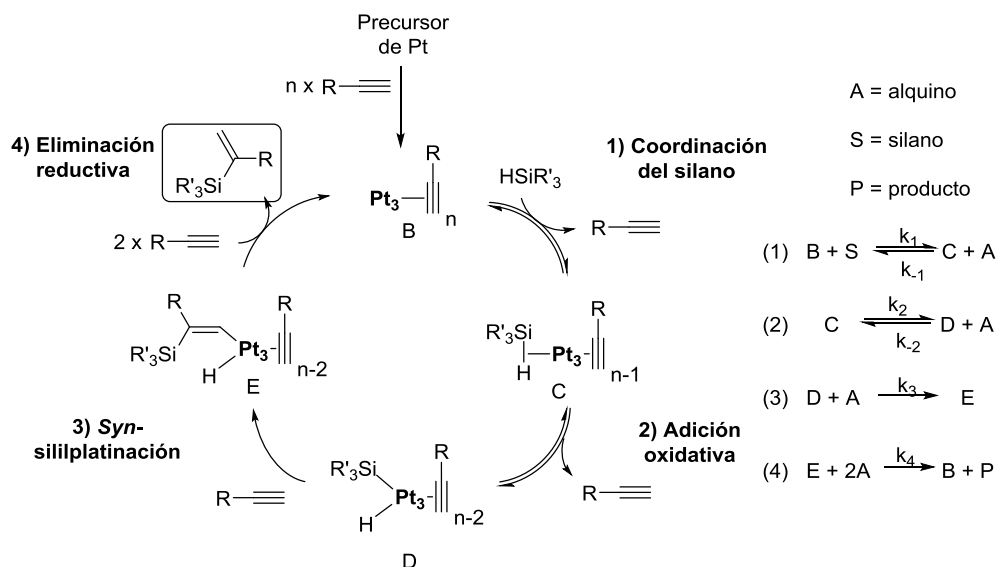


Figura 4.15. Elucidación de la ecuación cinética a partir de los pasos elementales del ciclo catalítico aplicando la aproximación del estado estacionario.

Se aplicó la aproximación del estado estacionario a los intermedios B, C, D y E (velocidad neta de formación/reacción igual a 0) para obtener la ecuación de velocidad. La ecuación 4 se empleó para obtener la velocidad de formación de producto.

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} &= k_4[E][A]^2 \\ 0 &= \frac{d[E]}{dt} = k_3[D][A] - k_4[E][A]^2 \\ 0 &= \frac{d[D]}{dt} = k_2[C] - k_{-2}[D][A] - k_3[D][A] \\ 0 &= \frac{d[C]}{dt} = k_1[B][S] + k_{-2}[D][A] - k_{-1}[C][A] - k_2[C] \\ 0 &= \frac{d[B]}{dt} = k_4[E][A]^2 + k_{-1}[C][A] - k_1[B][S] \\ [Pt^0] &= [B] + [C] + [D] + [E]\end{aligned}$$

Estas ecuaciones se transformaron para obtener la siguiente expresión de la velocidad de formación del producto.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{\{k_2 k_3 + (k_{-2} + k_3)(k_{-1}[A] + k_1[S])\} k_4 [A]^2 + k_1 k_2 k_4 [A][S] + k_1 k_2 k_3 [S]} [S][A]^2 [Pt^0]$$

En las diversas condiciones de reacción probadas para la hidrosililación, tanto del fenilacetileno como del 1-octino con trietilsilano, la velocidad de reacción siempre aumenta con mayor concentración de silano y disminuye o se mantiene constante al aumentar la concentración de alquino,

mostrando la elevada afinidad del platino por el alquino. En base a esto, podemos asumir que el término $[A]^2$ es el más relevante en el denominador, excluyendo el resto de términos para obtener la siguiente ecuación simplificada:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_2 k_3 + (k_{-2} + k_3)(k_{-1}[A] + k_1[S])} [S][Pt^0]$$

Esta ecuación, se asemeja a la ecuación experimental obtenida en el estudio cinético preliminar. Los datos cinéticos medidos se ajustan bien a la ecuación tras llevar a cabo las modificaciones y aproximaciones apropiadas en cada caso. Las constantes cinéticas cambian para cada especie de platino y también para cada silano, alquino e incluso disolvente ya que cada paso individual tiene una constante cinética característica para cada reactivo.

De manera análoga se puede calcular la ecuación cinética para la hidrosililación *anti*-Markovnikov de alquinos catalizada por Pt₁ (Figuras 4.14 y 4.16). La aproximación del estado estacionario se ha empleado para los intermedios de reacción B-F. La ecuación 5 se ha empleado para obtener la expresión de la velocidad de la reacción (formación de producto).

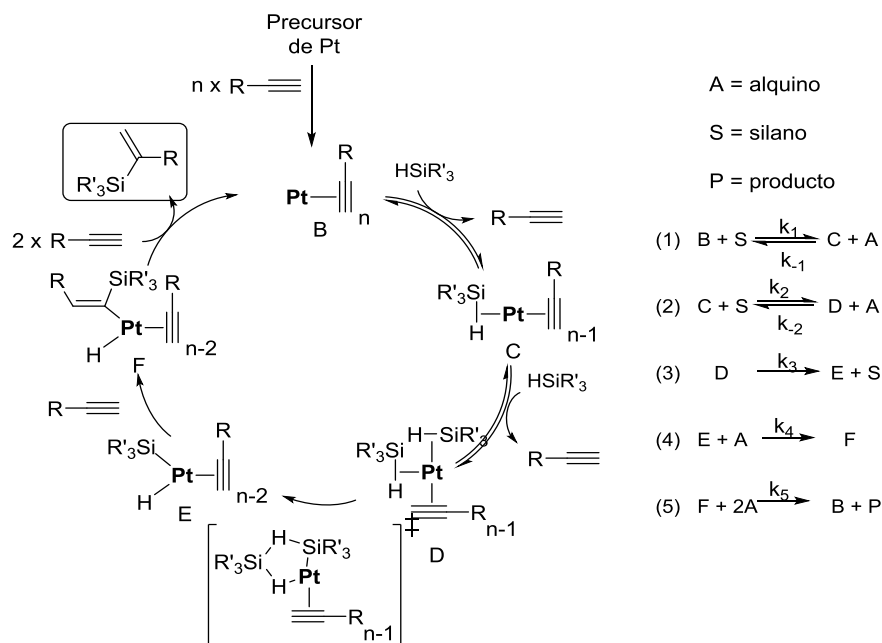


Figura 4.16. Descomposición del mecanismo de reacción en pasos individuales con sus correspondientes constantes cinéticas.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_5[F][A]^2$$

$$0 = \frac{d[F]}{dt} = k_4[E][A] - k_5[F][A]^2$$

$$0 = \frac{d[E]}{dt} = k_3[D] - k_4[E][A]$$

$$0 = \frac{d[D]}{dt} = k_2[C][S] - k_{-2}[D][A] - k_3[D]$$

$$0 = \frac{d[C]}{dt} = k_1[B][S] - k_{-1}[C][A] + k_2[C][S] - k_{-2}[D][A]$$

$$0 = \frac{d[B]}{dt} = k_5[F][A]^2 - k_1[B][S] + k_{-1}[C][A]$$

$$[Pt^0] = [B] + [C] + [D] + [E] + [F]$$

Estas ecuaciones fueron desarrolladas para obtener la ecuación de velocidad de formación de producto que se muestra a continuación:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 k_5}{\{(k_{-1}[A] + k_1[S])(k_{-2}[A] + k_3) + k_2(k_3 k_5 [A]^2 + k_1[S])[S])\} k_4 k_5 [A]^2 + k_1 k_2 k_3 (k_5 [A] + k_4)[S]^2} [S]^2 [A]^2 [Pt^0]$$

A través de medidas cinéticas, hemos comprobado que la velocidad de reacción siempre aumenta a mayores concentraciones de silano y disminuye a mayores concentraciones de alquino, al igual que con el catalizador de Pt₃. Por tanto, podemos omitir el término [S]² en el denominador porque es irrelevante en condiciones de reacción realistas. La ecuación aproximada queda así:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_{-1}[A] + k_1[S])(k_{-2}[A] + k_3) + k_2(k_3 k_5 [A]^2 + k_1[S])[S]} [S]^2 [Pt^0]$$

Los datos cinéticos obtenidos experimentalmente se ajustan bien a la ecuación tras realizar las modificaciones y aproximaciones pertinentes en cada caso. Esta ecuación explica la dependencia cuadrática de la velocidad de reacción con cantidades bajas de silano. Por lo tanto, el mecanismo de la figura 4.14 está apoyado, no solo por estudios cinéticos, isotópicos y termodinámicos, sino también por la ecuación teórica de la velocidad de reacción.

4.4 Generalidad de la hidrosililación Markovnikov.

La figura 4.17 muestra que se puede obtener una gran diversidad de α-vinilsilanos con los clústeres de Pt₃ formados *in situ* a partir del catalizador

de Karstedt en las condiciones de reacción optimizadas, incluso a escala de 5 gramos (producto **1**). Esta reacción tolera muchos grupos funcionales incluyendo halógenos (productos **2, 7, 10, 16, 21, 30**), aldehídos (producto **3**), éteres (productos **5, 9, 13–14, 24–25**), aminas (productos **6, 12**), ésteres (producto **19**), alcoholes (producto **20**) y, remarcablemente, alquenos (productos **28–30, 33**), que junto con los aldehídos se esperaba que compitieran con el alquino en la hidrosililación. Los alquinos aromáticos dan mejores rendimientos que los alifáticos, siendo los *orto*-sustituidos particularmente selectivos (comparar productos **4–5** con **8–9**). Los silanos que contienen funcionalidades alifáticas, aromáticas, alcóxidos o hidruros, son reactivos. Disilanos y moléculas con dos alquinos también dan buenos rendimientos (productos **31–34**). La formación selectiva del vinilsilano **30** ilustra la generalidad del método descrito y su potencial uso en intermedios avanzados de síntesis,⁶⁸ ya que las funcionalidades bromuro y alqueno quedan preservadas durante la reacción. Algunas empresas farmacéuticas están comenzando a centrar su atención en medicamentos funcionalizados con silicio que, en algunos casos, tienen mejor actividad biológica y menos efectos secundarios que los tradicionales,⁶⁹ por lo que el procedimiento descrito puede ayudar a los químicos de la industria farmacéutica a preparar nuevos compuestos biológicamente activos. Además, con este procedimiento, es posible sintetizar α -vinilsilanos con interés industrial que son difícilmente accesibles por otras metodologías, por ejemplo, los isómeros α de un polímero con aplicaciones electrónicas (divinilsilanos **31** y **32**). Comparado con los métodos descritos hasta la fecha para la hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales, los clústeres Pt₃ son el catalizador más eficiente y fácil de escalar.

Capítulo 4. Clústeres y catalizadores monoatómicos de Pt para la hidrosililación de alquinos, alquenos y alcoholes

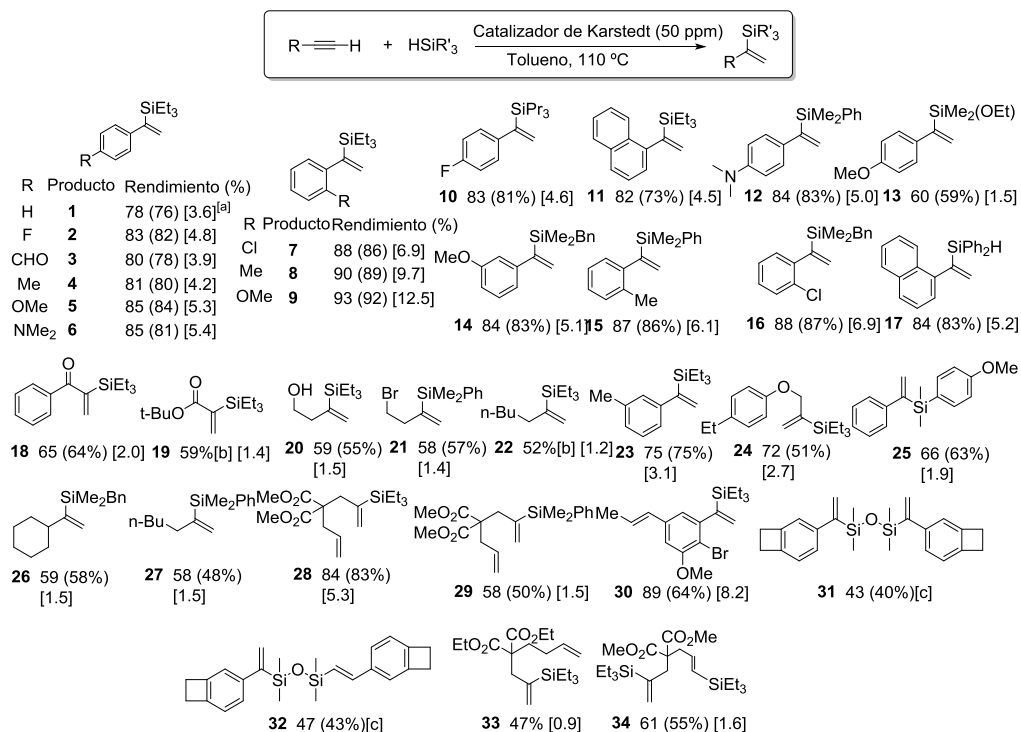


Figura 4.17. Generalidad de la hidrosililación de alquinos terminales con diferentes silanos. Condiciones de reacción: 0.005 mol% (50 ppm) de catalizador de Kardstedt, 110 °C, tolueno (0.5 M). Rendimientos por GC, rendimiento aislado del isómero α entre paréntesis, ratio α/β de la mezcla antes de aislar y calculado por GC y ¹H-NMR entre corchetes. [a] Escala de 5 gramos. [b] Rendimiento por NMR. [c] Ratio $(\alpha,\alpha)/(\alpha,\beta)/(\beta,\beta) = 43/47/10$.

La ausencia de una metodología general para obtener α -vinilsilanos se traduce en que haya pocos usos de estos compuestos en química orgánica y por tanto, sus aplicaciones potenciales no han sido totalmente explotadas.⁷⁰ Sin embargo, la figura 4.18 muestra que los α -vinilsilanos tienen una rica reactividad para reacciones orgánicas representativas, incluyendo adiciones

nucleofílicas, oxidaciones y metátesis de alquenos, donde los correspondientes β -(*E*)-vinilsilanos presentan una reactividad drásticamente distinta. Por ejemplo, **1** reacciona con una regioselectividad inesperada en reacciones tipo Friedel-Crafts de adición a aldehídos (productos **35**⁷¹ y **40**), alcoholes (producto **37**) o cloruros de acilo (producto **38**) para dar alquenos estereodefinidos difíciles de preparar de otra manera,⁷²⁻⁷⁴ con rendimientos razonables y economía atómica del 100% en algunos casos, confirmado por la posterior reacción de desililación (producto **36**). Por el contrario, el isómero **1- β** (β -(*E*)-trietilfenilsilano) no reacciona en las mismas condiciones de reacción.⁷⁵

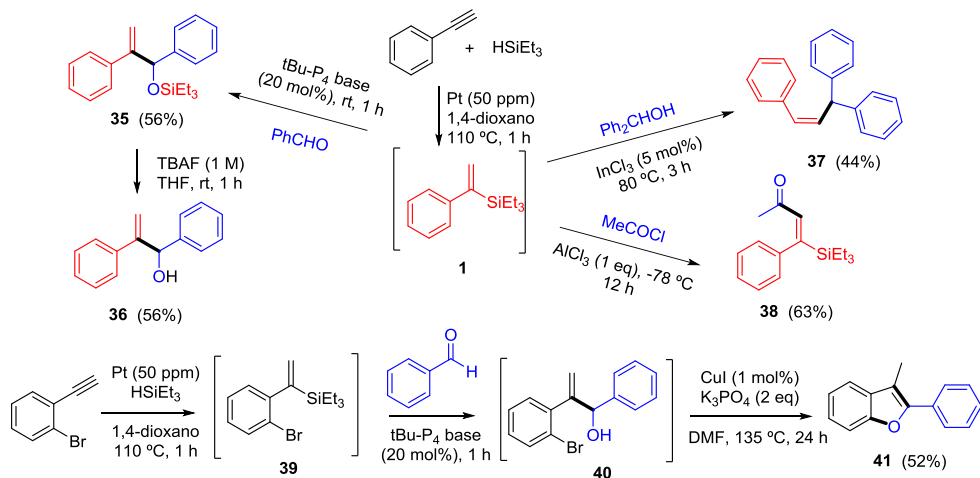
Las reacciones mostradas en la figura 4.18 se pueden llevar a cabo directamente desde el alquino y el silano precursores, sin necesidad de purificar el vinilsilano intermedio. Esta estrategia *one-pot* puede ser implementada gracias a la pequeña cantidad de catalizador de Pt empleado durante la hidrosililación Markovnikov y por la tolerancia del sistema catalítico a un amplio rango de disolventes. Por ejemplo, el benzofurano **41** se obtuvo en un solo paso en 52% de rendimiento tras tres reacciones consecutivas, con distinto catalizador en cada reacción: 1) hidrosililación catalizada por Pt₃, 2) adición nucleofílica catalizada por fosfaceno,⁷¹ y 3) acoplamiento tipo Ullmann catalizado por Cu.⁷⁶

La diferente reactividad de los α -vinilsilanos con respecto a los isómeros β se ve claramente en la reacción de oxidación Tamao-Fleming,⁷⁷ que transforma los β -vinilsilanos a las correspondientes cetonas a temperatura ambiente, pero no los α . Por ejemplo el producto **1** solo se oxida a la cetona **42** en condiciones muy fuertes (110 °C) de reacción. De hecho, reacciones consecutivas de hidrosililación-oxidación Tamao a temperatura

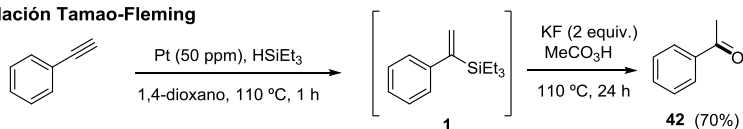
ambiente se han empleado para purificar los isómeros α ya que la cetona proveniente del isómero β se separa fácilmente por cromatografía en columna.

Los α -vinilsilanos, en principio, pueden reaccionar en la metátesis de alquenos y mantener la funcionalidad silano, al contrario que los correspondientes isómeros β . La figura 4.18 muestra que se pueden formar anillos de 5 y 6 miembros con vinilsilanos (**43** y **44+45**) que se obtienen por la secuencia de hidrosililación seguida de metátesis de los correspondientes α -vinilsilanos **28** y **33**, respectivamente, catalizada por el complejo de Grubbs de 2ª generación en condiciones estándar de reacción. El compuesto **45** se forma tras la isomerización del doble enlace terminal en el compuesto **33**. La síntesis de alquenos sustituidos con heteroátomos es un tema de gran interés con numerosas aplicaciones potenciales.⁷⁸

Acoplamientos C-C



Oxidación Tamao-Fleming



Metátesis

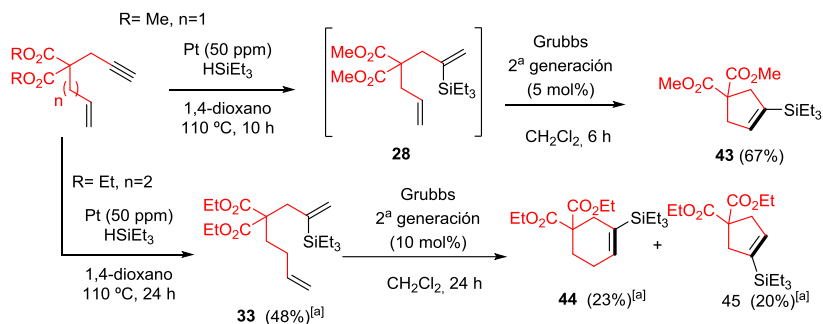


Figura 4.18. Reacciones de α -vinylsilanos. Rendimientos aislados. [a] Rendimiento por GC.

4.5 Diseño de nuevos catalizadores y reacciones de hidrosililación de alquenos y alcoholes relacionadas basadas en el mecanismo de reacción.

Con los resultados presentados en los apartados anteriores acerca del mecanismo de la reacción, se pueden diseñar nuevos catalizadores de hidrosililación basados en Pt teniendo en cuenta la estructura del intermedio **III-A**. La figura 4.19 muestra el uso del ligando 2-(dimetilsilil)piridina con Pt₁, que sitúa un enlace Si-H a la distancia apropiada para formar un doble ciclo de 5 y 6 miembros con el silano. De este modo, se observa una dependencia lineal de la velocidad de reacción proporcional a la concentración de silano; además, a concentraciones bajas de silano, la reacción transcurre más rápido para el catalizador con el ligando que sin él. La reacción de hidrosililación del alquino con la 2-(dimetilsilil)piridina no se produce, por lo que el ligando no es consumido y permanece estable durante la reacción de hidrosililación del alquino con otros silanos (HSiEt₃).

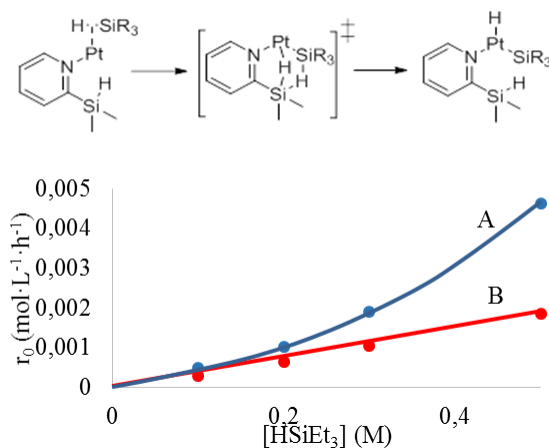


Figura 4.19. Velocidad de hidrosililación del fenilacetileno (0.5 M) con trietilsilano usando como catalizador Pt₁ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M) sin (A) o con silanopiridina (B).

El catalizador Pt-silanopiridina es homogéneo y además su actividad es baja debido a la fuerte coordinación de la piridina al átomo de platino. Pueden prepararse catalizadores más eficientes para la reacción aislando las especies activas correspondientes (Pt₁ y Pt₃) en un espacio confinado como un material microporoso. De esta manera, se pueden obtener diversos beneficios: por un lado, el confinamiento ayuda a la formación del estado de transición disminuyendo la energía de activación requerida y por tanto facilitando la reacción. Desde el punto de vista de aplicabilidad y sostenibilidad, los catalizadores heterogéneos son preferidos, ya que se pueden reutilizar y separar fácilmente del medio de reacción. Las zeolitas y los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) son unos de los materiales microporosos más empleados en catálisis como soporte para distintas especies pero también como catalizadores. Recientes avances en métodos

sintéticos han permitido la preparación de clústeres metálicos y monoatómicos dentro de MOFs con mucha precisión.⁷⁹ Se han preparado clústeres de Pt₃ y átomos de Pt dentro de zeolitas y MOFs, y se ha evaluado su actividad catalítica para la hidrosililación de alquinos y otras reacciones.

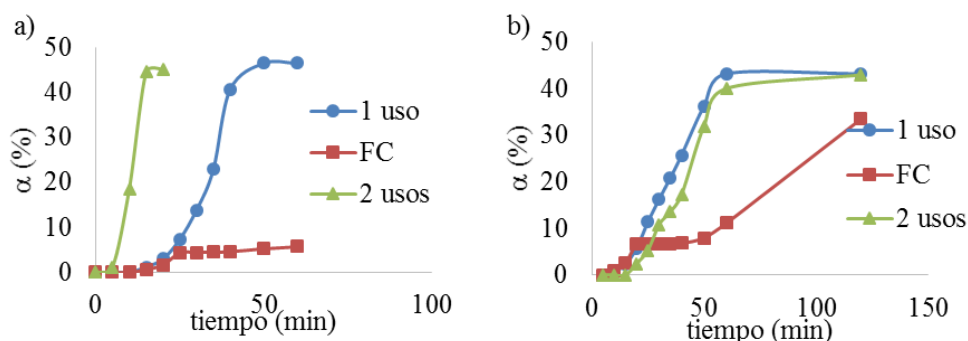


Figura 4.20. Hidrosililación de 1-octino (0.5 M) con trietilsilano (1.2 equivalentes) en tolueno (1 ml) a 110 °C con a) Pt/YNa y b) Pt₃/YNa como catalizadores ($2.5 \cdot 10^{-4}$ M). FC = filtrado en caliente tras 25 minutos de reacción.

Se escogió la zeolita Y como soporte ya que su estructura faujasita tiene grandes poros y permite que entren y salgan moléculas voluminosas de las cavidades que acomodan las especies de Pt. Se prepararon los catalizadores Pt/YNa y Pt₃/YNa (el primero por intercambio iónico y el segundo por reducción en atmósfera de CO a partir del primero)⁸⁰ y se usaron en la hidrosililación de 1-octino con trietilsilano como reacción modelo. Tras 10 minutos de reacción con Pt₃/YNa, el producto con selectividad Markovnikov comienza a formarse, volviendo a confirmar que los clústeres de Pt₃ son las especies activas para la reacción (Figura 4.20b). Desafortunadamente, existe lixiviado de especies inactivas de Pt a la disolución (~10% medido por ICP) que se acaban convirtiendo en activas,

como muestran los experimentos de filtrado en caliente. Por otro lado, el catalizador Pt/YNa sorprendentemente también reacciona con selectividad Markovnikov tras un periodo de inducción más largo (25 minutos) y sin lixiviado de Pt al medio de reacción (Figura 4.20a). Clústeres de Pt₃ se forman *in situ* dentro de la zeolita en condiciones de reacción y se mantienen formados dentro de la estructura. De hecho, al reutilizar el catalizador, la reacción comienza directamente sin tiempo de inducción y con selectividad Markovnikov. El catalizador puede ser reutilizado hasta 5 veces sin pérdida de actividad y solamente se forman pequeñas NPs (<2 nm) sin tener efecto en la reactividad (Figura 4.21).

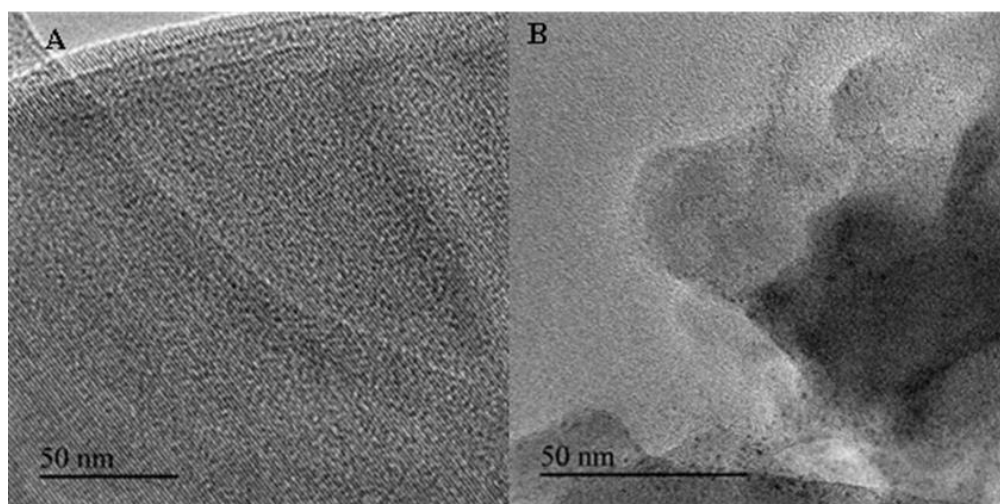


Figura 4.21. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) del A) catalizador Pt/YNa fresco y B) reusado 5 veces.

De manera conceptualmente similar, se pueden llevar a cabo reacciones de hidrosililación con otras moléculas además de alquinos empleando catalizadores microporosos con átomos de Pt aislados a través de

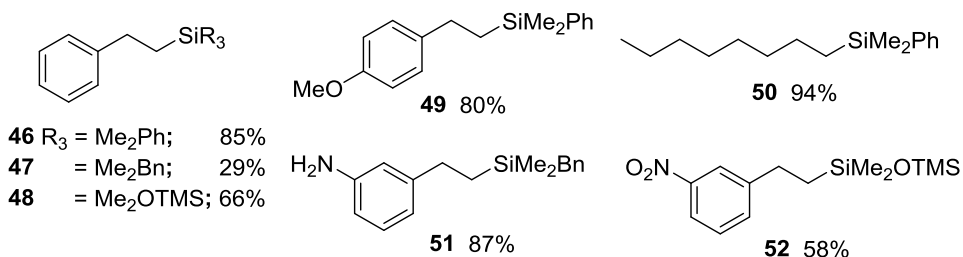
un mecanismo similar que los intermedios **III-A**. La figura 4.22 muestra que la hidrosililación de alquenos y la sililación deshidrogenativa de alcoholes (a través de un intermedio similar, pero con adición oxidativa de H₂ con el correspondiente desprendimiento de H₂ tras la eliminación reductiva) puede llevarse a cabo con catalizadores heterogéneos basados en átomos de platino monodispersos en cantidades de ppm. Aunque se necesitan más evidencias mecanísticas, los grupos funcionales sililados encajan bien en la estructura de los intermedios **III**.

La hidrosililación de alquenos como estirenos sustituidos y alquenos alifáticos terminales, se puede llevar a cabo con buenos rendimientos usando iones Pt²⁺ monodispersos dentro de un MOF (compuesto **M5** del capítulo 7), donde se estabilizan por interacciones débiles (Van der Waals) con las paredes del MOF y con moléculas de agua (Figura 4.22a). Distintos grupos funcionales son tolerados en el alqueno como éter (**49**), amina (**51**), nitro (**52**) y se pueden emplear distintos silanos: HSiMe₂Ph (**46**, **49**, **50**), HSiMe₂Bn (**47**, **51**) y HSiMe₂OTMS (**48**, **52**).

Por otro lado, la sililación deshidrogenativa de alcoholes se lleva a cabo empleando un catalizador similar con iones Pt²⁺ monodispersos pero en este caso dentro de una zeolita-Y sódica preparada por intercambio iónico. Las zeolitas son mejores soportes para la reacción de sililación deshidrogenativa de alcoholes por su naturaleza hidrofílica teniendo una mayor afinidad por los alcoholes (forma enlaces de hidrógeno con grupos –OH de los alcoholes), mientras que el MOF es más hidrofóbico y tiene mayor afinidad por moléculas apolares (mejor para la hidrosililación de alquenos). La figura 4.22b muestra como distintos alcoholes reaccionan con silanos con

rendimientos de buenos a muy buenos. Alcoholes alifáticos primarios (**53**, **54**, **55**, **56**, **57**, **60**), secundarios (**58**, **61**), así como aromáticos (**59**) pueden reaccionar. Se pueden emplear distintos silanos: HSiMe₂Ph (**53**, **59**), HSiMe₂Bn (**54**, **58**, **60**), HSiMe₂OTMS (**55**, **61**), H₂SiPh₂ (**56**) y HSi(OEt)₃ (**57**). Curiosamente, el disilano H₂SiPh₂ solo reacciona una vez para dar el producto monosililado **56** en muy buen rendimiento.

a) Hidrosililación de alquenos



b) Sililación deshidrogenativa de alcoholes

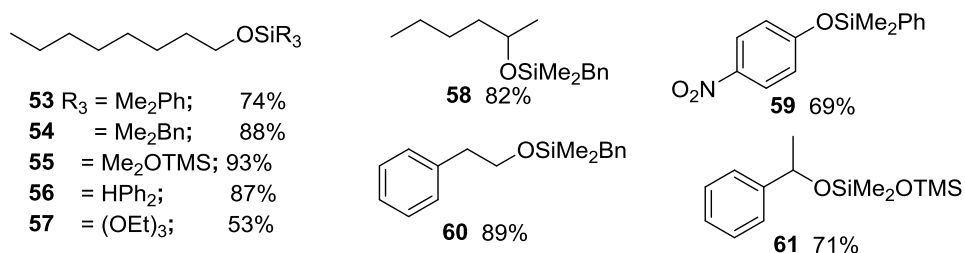


Figura 4.22. Generalidad para la (a) hidrosililación de alquenos, y la (b) sililación deshidrogenativa de alcoholes usando catalizadores de Pt monoatómicos. Condiciones: **a)** tolueno 1 ml, 0.01 mol% Pt²⁺@MOF, 110 °C, 0.5 M alqueno, 1.2 eq silano. **b)** 1,4-dioxano 0.5 ml, 0.01 mol% Pt²⁺@YNa200, 110 °C, 1 M alcohol, 2 eq silano. Rendimiento por RMN usando dibromometano como patron interno.

4.6 Conclusiones.

Los clústeres de Pt₃, tanto formados *in situ* como preformados y añadidos externamente, catalizan la hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales para dar una amplia variedad de α -vinilsilanos con buenos rendimientos aislados y un TOF que supera 1 millón por hora en algunos casos. Este trabajo arroja luz a las observaciones sobre el cambio de selectividad descrito en trabajos previos de hidrosililación catalizado por sales y complejos de Pt. Este cambio en la regioselectividad de la reacción se explica por la formación de clústeres de Pt₃ *in situ*, mientras que la selectividad clásica *anti*-Markovnikov está catalizada por átomos individuales de Pt₁. Los α -vinilsilanos pueden emplearse como intermedios en reacciones de formación de enlaces C-C, con una reactividad drásticamente distinta que los isómeros β . Este método eficiente de preparación de α -vinilsilanos amplía sus posibilidades reactivas en síntesis orgánica. Además, este trabajo ilustra cómo la agregación controlada de átomos de un precursor puede llevar a la formación de un catalizador con elevada actividad y selectividad sin precedentes.

También se ha demostrado en este capítulo que la hidrosililación de alquinos catalizada por Pt₁ está controlada por el número de moléculas de silano, formando ciclos que producen una adición oxidativa sobre el Pt₁ con menor energía de activación. En cambio, el Pt₃ puede llevar a cabo la adición oxidativa solo con una molécula de silano, gracias a la acción coordinada de dos átomos de Pt dentro del clúster. Los intermedios propuestos no solo explican la regioselectividad de los productos observados sino que también

sirven como modelo para predecir nuevas reacciones de hidrosililación con ppms de Pt. Estos resultados en su conjunto ayudan a comprender el comportamiento del Pt en reacciones de relevancia industrial y permiten el desarrollo de nuevas aplicaciones.

4.7 Referencias.

1. Hatanaka, Y.; Hiyama, T., Highly selective cross-coupling reactions of organosilicon compounds mediated by fluoride ion and a palladium catalyst. *Synlett* **1991**, (12), 845-53.
2. Hiyama, T., How I came across the silicon-based cross-coupling reaction. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653 (1-2), 58-61.
3. Cornelissen, L.; Cirriez, V.; Vercruyssen, S.; Riant, O., Copper-catalyzed Hiyama cross-coupling using vinylsilanes and benzylic electrophiles. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (59), 8018-20.
4. Cornelissen, L.; Lefrancq, M.; Riant, O., Copper-catalyzed cross-coupling of vinylsiloxanes with bromoalkynes: synthesis of enynes. *Org. Lett.* **2014**, 16 (11), 3024-7.
5. Yamashita, H.; Roan, B. L.; Tanaka, M., Facile synthesis of alkenylsilanes from organic halides and vinylsilanes in the presence of triethylamine and palladium catalysts. *Chem. Lett.* **1990**, (12), 2175-6.
6. Ouyang, K.; Liang, Y.; Xi, Z., Construction of benzosiloles, six- and eight-membered silacyclic skeletons, via a Pd-catalyzed intramolecular Mizoroki-Heck reaction of vinylsilanes. *Org. Lett.* **2012**, 14 (17), 4572-4575.
7. Paquette, L. A.; Fristad, W. E.; Dime, D. S.; Bailey, T. R., Silanes in organic synthesis. 8. Preparation of vinylsilanes from ketones and their regiospecific cyclopentenone annulation. *J. Org. Chem.* **1980**, 45 (15), 3017-28.
8. Trost, B. M.; Ball, Z. T., Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by a Cationic Ruthenium Complex: Efficient and General Trans Addition. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (50), 17644-17655.
9. Kaellstroem, K.; Munslow, I. J.; Hedberg, C.; Andersson, P. G., Iridium-catalysed asymmetric hydrogenation of vinylsilanes as a route to optically active silanes. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348 (18), 2575-2578.

10. Marciniak, B. M.; Hieronim; Pietraszuk, Cezary; Pawluc, Piotr, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*. Springer: 2009; Vol. 1.
11. Trost, B. M.; Ball, Z. T., Addition of metalloid hydrides to alkynes: Hydrometallation with boron, silicon, and tin. *Synthesis* **2005**, (6), 853-887.
12. Apple, D. C.; Brady, K. A.; Chance, J. M.; Heard, N. E.; Nile, T. A., Iridium complexes as hydrosilylation catalysts. *J. Mol. Catal.* **1985**, 29 (1), 55-64.
13. Esteruelas, M. A.; Olivan, M.; Oro, L. A.; Tolosa, J. I., Hydrosilylation of phenylacetylene catalyzed by [Ir(COD)(η^2 -iPr₂PCH₂CH₂OMe)][BF₄]. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487 (1-2), 143-9.
14. Field, L. D.; Ward, A. J., Catalytic hydrosilylation of acetylenes mediated by phosphine complexes of cobalt(I), rhodium(I), and iridium(I). *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681 (1-2), 91-97.
15. Tanke, R. S.; Crabtree, R. H., Iridium(I), -(III), and -(V) complexes of an O-donor ligand in alkyne hydrosilylation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, (15), 1056-7.
16. Sridevi, V. S.; Fan, W. Y.; Leong, W. K., Stereoselective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by [CpIrCl₂]₂: A Computational and Experimental Study. *Organometallics* **2007**, 26 (5), 1157-1160.
17. Chance, J. M.; Nile, T. A., Rhodium phosphite clusters as hydrosilylation catalysts. *J. Mol. Catal.* **1987**, 42 (1), 91-7.
18. Doyle, M. P.; High, K. G.; Nesloney, C. L.; Clayton, T. W., Jr.; Lin, J., Rhodium(II) perfluorobutyrate catalyzed hydrosilylation of 1-alkynes. Trans addition and rearrangement to allylsilanes. *Organometallics* **1991**, 10 (5), 1225-6.
19. Jimenez, M. V.; Perez-Torrente, J. J.; Bartolome, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A., Rhodium(I) complexes with hemilabile N-heterocyclic carbenes: efficient alkyne hydrosilylation catalysts. *Organometallics* **2008**, 27 (2), 224-234.
20. Lewis, L. N.; Sy, K. G.; Bryant, G. L., Jr.; Donahue, P. E., Platinum-catalyzed hydrosilylation of alkynes. *Organometallics* **1991**, 10 (10), 3750-9.
21. Sato, A.; Kinoshita, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K., Hydrosilylation of Alkynes with a Cationic Rhodium Species Formed in an Anionic Micellar System. *Org. Lett.* **2004**, 6 (13), 2217-2220.
22. Takeuchi, R.; Nitta, S.; Watanabe, D., A Selective Synthesis of (E)-Vinylsilanes by Cationic Rhodium Complex-Catalyzed Hydrosilylation of 1-

Alkynes and Tandem Hydrosilylation/Isomerization Reaction of Propargylic Alcohols to β -Silyl Ketones. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (10), 3045-51.

23. Ishikawa, Y.; Yamamoto, Y.; Asao, N., Selective hydrosilylation of alkynes with a nanoporous gold catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (11), 2902.

24. Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H., Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (7-8), 833-836.

25. Zuo, Z.; Sun, H.; Wang, L.; Li, X., Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by hydrido iron complexes bearing imine ligands. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (30), 11716-22.

26. Chaulagain, M. R.; Mahandru, G. M.; Montgomery, J., Alkyne hydrosilylation catalyzed by nickel complexes of N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron* **2006**, *62* (32), 7560-7566.

27. Kopping, B.; Chatgililoglu, C.; Zehnder, M.; Giese, B., Tris(trimethylsilyl)silane: an efficient hydrosilylating agent of alkenes and alkynes. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (14), 3994-4000.

28. Asao, N.; Sudo, T.; Yamamoto, Y., Lewis Acid-Catalyzed trans-Hydrosilylation of Alkynes. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (22), 7654-7655.

29. Zipoli, F.; Bernasconi, M.; Laio, A., Ab initio simulations of Lewis-acid-catalyzed hydrosilylation of alkynes. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (9), 1772-5.

30. Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., A Ligand-Free Pt₃ Cluster Catalyzes the Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes with up to 106 Turnover Frequencies. *Chem.--Eur. J.* **2017**, *23* (7), 1702-1708.

31. Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G., Platinum catalysts used in the silicones industry. Their synthesis and activity in hydrosilylation. *Platinum Met. Rev.* **1997**, *41* (2), 66-75.

32. Tanke, R. S.; Crabtree, R. H., Unusual activity and selectivity in alkyne hydrosilylation with an iridium catalyst stabilized by an oxygen-donor ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (22), 7984-9.

33. Lappert, M. F.; Maskell, R. K., Homogeneous catalysis. VIII. Carbene-transition-metal complexes as hydrosilylation catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264* (1-2), 217-28.

34. Esteruelas, M. A.; Lopez, A. M.; Oro, L. A.; Tolosa, J. I., Selective formation of cis-PhCH:CH(SiEt₃) by reaction of PhC \equiv CH with the

- stoichiometric amount of HSiEt₃, in the presence of ruthenium catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96* (1), 21-3.
35. Na, Y.; Chang, S., Highly Stereoselective and Efficient Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by [RuCl₂(p-cymene)]₂. *Org. Lett.* **2000**, *2* (13), 1887-1889.
36. Dickers, H. M.; Haszeldine, R. N.; Malkin, L. S.; Mather, A. P.; Parish, R. V., Organosilicon chemistry. Part 24. Homogeneous rhodium-catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes: the role of oxygen or hydroperoxides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, (2), 308-13.
37. Mori, A.; Takahisa, E.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T., RhCl(PPh₃)₃/NaI catalyst system for hydrosilylation of 1-alkynes: stereodivergent syntheses of E- and Z-alkenylsilanes with heteroatom substituents on silicon. *Chem. Lett.* **1998**, (5), 443-444.
38. Trost, B. M.; Ball, Z. T., Markovnikov Alkyne Hydrosilylation Catalyzed by Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12726-12727.
39. Kawanami, Y.; Sonoda, Y.; Mori, T.; Yamamoto, K., Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of 1-Alkynes with Novel Regioselectivity. *Org. Lett.* **2002**, *4* (17), 2825-2827.
40. Wang, P.; Yeo, X. L.; Loh, T. P., Copper-catalyzed highly regioselective silylcupration of terminal alkynes to form alpha-vinylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (5), 1254-6.
41. Iglesias, M.; Aliaga-Lavrijsen, M.; Miguel, P. J. S.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A., Preferential α -Hydrosilylation of Terminal Alkynes by Bis-N-Heterocyclic Carbene Rhodium(III) Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357* (2-3), 350-354.
42. Guo, J.; Lu, Z., Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10835-10838.
43. Zuo, Z.; Yang, J.; Huang, Z., Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10839-10843.
44. Rocha, B. G. M.; Valishina, E. A.; Chay, R. S.; Guedes da Silva, M. F. C.; Buslaeva, T. M.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y.; Luzyanin, K. V., ADC-metal complexes as effective catalysts for hydrosilylation of alkynes. *J. Catal.* **2014**, *309*, 79-86.

45. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M., N,N-dimethylformamide as a reaction medium for metal nanoparticle synthesis. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (5), 679-688.
46. Lewis, L. N., On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (16), 5998-6004.
47. Longoni, G.; Chini, P., Synthesis and chemical characterization of platinum carbonyl dianions $[Pt_3(CO)_6]^{n-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A new series of inorganic oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (23), 7225-31.
48. Taylor, N. J.; Chieh, P. C.; Carty, A. J., Platinum cluster compounds. X-ray structures of phosphido-bridged bi- and trinuclear complexes with strong metal-metal bonds derived from tetrakis(triphenylphosphine)platinum. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, (11), 448-9.
49. Bender, R.; Braunstein, P.; Dedieu, A.; Ellis, P. D.; Huggins, B.; Harvey, P. D.; Sappa, E.; Tiripicchio, A., Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Theoretical Studies of Structural Isomers of the Cluster $Pt_3(\mu\text{-PPh}_2)_3Ph(PPh_3)_2$. A Unique Example of Core Isomerism in Phosphine Phosphido-Rich Clusters. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (5), 1223-34.
50. Hou, Z.; Li, M.; Han, M.; Zeng, J.; Liao, S., Aqueous phase synthesis and characterizations of Pt nanoparticles by a modified citrate reduction method assisted by inorganic salt stabilization for PEMFCs. *Electrochim. Acta* **2014**, *134*, 187-192.
51. Chen, G.; Yang, H.; Wu, B.; Zheng, Y.; Zheng, N., Supported monodisperse Pt nanoparticles from $[Pt_3(CO)_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{5-}$ clusters for investigating support-Pt interface effect in catalysis. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (35), 12699-12705.
52. Rubio-Marques, P.; Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., Well-Defined Noble Metal Single Sites in Zeolites as an Alternative to Catalysis by Insoluble Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11832-7.
53. Sakaki, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M., Theoretical Study of Platinum(0)-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Chalk-Harrod Mechanism or Modified Chalk-Harrod Mechanism. *Organometallics* **1998**, *17* (12), 2510-2523.
54. Cui, X.; Junge, K.; Dai, X.; Kreyenschulte, C.; Pohl, M.-M.; Wohlrab, S.; Shi, F.; Brückner, A.; Beller, M., Synthesis of Single Atom Based Heterogeneous Platinum Catalysts: High Selectivity and Activity for Hydrosilylation Reactions. *ACS Cent. Sci.* **2017**.

55. Calabrese, J. C.; Dahl, L. F.; Chini, P.; Longoni, G.; Martinengo, S., Synthesis and structural characterization of platinum carbonyl cluster dianions bis, tris, tetrakis, or pentakis(tri- μ -carbonyl-tricarbonyltri-platinum)(2-). New series of inorganic oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (8), 2614-16.
56. Tsipis, C. A., Investigation on the factors controlling the regioselectivity of the hydrosilylation of alkynes catalyzed by trans-di- μ -hydridobis(tricyclohexylphosphine)bis(silyl)diplatinum complexes. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187* (3), 427-46.
57. Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Dominguez, I.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 10(7) at room temperature. *Science* **2012**, *338* (6113), 1452-5.
58. Yang, H.; Kotz, K. T.; Asplund, M. C.; Harris, C. B., Femtosecond Infrared Studies of Silane Silicon-Hydrogen Bond Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (40), 9564-9565.
59. Tanabe, M.; Ito, D.; Osakada, K., Ligand Exchange of Diplatinum Complexes with Bridging Silyl Ligands Involving Si-H Bond Cleavage and Formation. *Organometallics* **2008**, *27* (10), 2258-2267.
60. Corey, J. Y., Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 863-1071.
61. Bavaro, L. M.; Montangero, P.; Keister, J. B., Kinetics and mechanism of oxidative addition and reductive elimination of hydrogen on triruthenium clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (15), 4977-4981.
62. Osakada, K.; Tanabe, M.; Tanase, T., A triangular triplatinum complex with electron-releasing SiPh₂ and PMe₃ ligands: [$\{\text{Pt}(\mu\text{-SiPh}_2)(\text{PMe}_3)\}_3$]. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39* (22), 4053-4055.
63. Itazaki, M.; Kitami, O.; Tanabe, M.; Nishihara, Y.; Osakada, K., Hexanuclear Pt complexes composed of two cyclic triplatinum units connected with 1,4-diphenylene and 1,1'-ferrocenylene spacer. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (17), 3957-3962.
64. Tanabe, M.; Ito, D.; Osakada, K., Diplatinum Complexes with Bridging Silyl Ligands. Si-H Bond Activation of μ -Silyl Ligand Leading to a New Platinum Complex with Bridging Silylene and Silane Ligands. *Organometallics* **2007**, *26* (3), 459-462.

65. Rooke, D. A.; Ferreira, E. M., Platinum-catalyzed hydrosilylations of internal alkynes: harnessing substituent effects to achieve high regioselectivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (13), 3225-30.
66. Rooke, D. A.; Menard, Z. A.; Ferreira, E. M., An analysis of the influences dictating regioselectivity in platinum-catalyzed hydrosilylations of internal alkynes. *Tetrahedron* **2014**, *70* (27-28), 4232-4244.
67. Hamze, A.; Provot, O.; Alami, M.; Brion, J.-D., Platinum Oxide Catalyzed Hydrosilylation of Unsymmetrical Internal Aryl Alkynes under Ortho-Substituent Regiocontrol. *Org. Lett.* **2005**, *7* (25), 5625-5628.
68. Tang, G.-H.; Chen, Z.-W.; Lin, T.-T.; Tan, M.; Gao, X.-Y.; Bao, J.-M.; Cheng, Z.-B.; Sun, Z.-H.; Huang, G.; Yin, S., Neolignans from *Aristolochia fordiana* Prevent Oxidative Stress-Induced Neuronal Death through Maintaining the Nrf2/HO-1 Pathway in HT22 Cells. *J. Nat. Prod.* **2015**, *78* (8), 1894-1903.
69. Franz, A. K.; Wilson, S. O., Organosilicon Molecules with Medicinal Applications. *J. Med. Chem.* **2013**, *56* (2), 388-405.
70. Blumenkopf, T. A.; Overman, L. E., Vinylsilane- and alkynylsilane-terminated cyclization reactions. *Chem. Rev.* **1986**, *86* (5), 857-74.
71. Suzawa, K.; Ueno, M.; Wheatley, A. E. H.; Kondo, Y., Phosphazene base-promoted functionalization of aryltrimethylsilanes. *Chem. Commun.* **2006**, (46), 4850-4852.
72. Calderone, J. A.; Santos, W. L., Copper(II)-Catalyzed Silylation of Activated Alkynes in Water: Diastereodivergent Access to E- or Z- β -Silyl- α,β -Unsaturated Carbonyl and Carboxyl Compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (16), 4154-4158.
73. Li, Z.; Garcia-Dominguez, A.; Nevado, C., Pd-Catalyzed Stereoselective Carboperfluoroalkylation of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11610-11613.
74. Li, Z.; Garcia-Dominguez, A.; Nevado, C., Nickel-Catalyzed Stereoselective Dicarbofunctionalization of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (24), 6938-6941.
75. Miura, K.; Inoue, G.; Sasagawa, H.; Kinoshita, H.; Ichikawa, J.; Hosomi, A., Platinum-Catalyzed Nucleophilic Addition of Vinylsilanes at the β -Position. *Org. Lett.* **2009**, *11* (21), 5066-5069.
76. Oliver-Messeguer, J.; Liu, L.; García-García, S.; Canós-Giménez, C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Doménech-Carbó, A.; Concepción, P.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Stabilized Naked Sub-nanometric Cu Clusters within a

Polymeric Film Catalyze C–N, C–C, C–O, C–S, and C–P Bond-Forming Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3894-3900.

77. Tamao, K.; Kumada, M.; Maeda, K., Silafunctional compounds in organic synthesis. 21. Hydrogen peroxide oxidation of alkenyl(alkoxy)silanes. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25* (3), 321-4.

78. Koh, M. J.; Nguyen, T. T.; Zhang, H.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., Direct synthesis of Z-alkenyl halides through catalytic cross-metathesis. *Nature* **2016**, *531* (7595), 459-465.

79. Fortea-Pérez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 760.

80. Serykh, A. I.; Tkachenko, O. P.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B.; Beneke, M.; Jaeger, N. I.; Schulz-Ekloff, G., Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX [italic v (to differentiate from Times ital nu)]ia stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5647-5652.

Capítulo 5. Clústeres de Pt y Pd como catalizadores para reacciones de acoplamiento C-C controladas por la base

5.1	Introducción.	157
5.2	Síntesis y caracterización de los clústeres de Pd y Pt.	161
5.3.	Actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C.	167
5.3.1	Clústeres de Pd.	167
5.3.2	Clústeres de Pt.	172
5.4	Mecanismo propuesto para la reacción de Heck catalizada por clústeres subnanométricos de Pd y Pt.	185
5.5	Conclusiones.	192
5.6	Bibliografía.	193

5.1 Introducción.

Las reacciones de acoplamiento cruzado son fundamentales en la química sintética moderna, tanto en la investigación académica como en la industria, especialmente aquellas que emplean como electrófilos haluros de arilo (ArX).¹ Estas reacciones descubiertas y desarrolladas durante las décadas de los 70 y 80, han revolucionado la química orgánica, y algunos de sus descubridores (Suzuki, Heck y Negishi) fueron galardonados con el premio Nobel de química en el año 2010. Aun hoy, estas reacciones y distintas variantes se siguen desarrollando, principalmente gracias al diseño de nuevos ligandos para formar catalizadores organometálicos con propiedades catalíticas mejoradas, y la consiguiente activación de compuestos más difíciles. Los acoplamientos C-C son una herramienta fundamental para la unión de dos fragmentos más simples y la síntesis de moléculas complejas, lo que permite llevar a cabo una síntesis convergente,² más eficiente que la lineal.

Se han descrito catalizadores de reacciones de acoplamiento C-C basados en varios metales (Ni,³ Pd,⁴ Pt,⁵ Cu,⁶ Au,⁷ etc.), sin embargo, el paladio es el metal por excelencia para llevar a cabo estas reacciones. Esto se debe a su buena interacción con las moléculas orgánicas y a su gran facilidad para perder y ganar dos electrones (Pd⁰/Pd²⁺/Pd⁴⁺); esto último, es vital para completar el ciclo catalítico.⁴ Se han descrito catalizadores de Pd en forma de sales, complejos organometálicos,⁸ nanopartículas⁹ y clústeres¹⁰. Es conocido que los clústeres de Pd de 3-4 átomos formados *in situ* en disolventes tipo amida (*N,N*-dimetil formamida, DMF, *N*-metil pirrolidona, NMP, etc.) sin ligandos son catalizadores muy activos para las reacciones de acoplamiento de

ioduros y bromuros de arilo en presencia de bases como acetato y aminas de diferente basicidad y no con otras bases distintas, lo que apunta a una cierta influencia de la base en el mecanismo de la reacción.¹¹⁻¹² Sin embargo, en estos casos no es posible desacoplar la influencia de la base y la formación del catalizador en el resultado de la reacción, ya que la síntesis y la estabilización *in situ* en el medio de reacción de estos clústeres de Pd subnanométricos están influenciadas por la base. Para poder entender cómo actúa la base en los diferentes pasos de la reacción, sin que se altere la formación del catalizador, es necesario preparar los clústeres de manera independiente (*ex situ*) y añadirlos a la reacción.

Generalmente, el paso determinante de la velocidad de las reacciones de acoplamiento (rds) es la adición oxidativa del electrófilo (ArX) sobre el metal, lo que se refleja en el orden de reactividad habitual $I > Br \gg Cl$. La influencia de los siguientes pasos en la reacción, i.e. transmetalación (o inserción migratoria del alqueno para la reacción de Heck) y eliminación reductiva, se asume que dependen de la interacción entre el sitio catalítico metálico y el reactivo orgánico y, en consecuencia, los mayores esfuerzos se han centrado en el diseño de ligandos para formar complejos organometálicos que generen especies intermedias que puedan converger con facilidad en el producto final. El papel de la base en las reacciones de acoplamiento consiste en la captura de los átomos de hidrógeno permitiendo al metal completar el ciclo catalítico. Es conocido que la elección de la base es crucial para poder llevar a cabo algunas reacciones de acoplamiento, sin embargo, no se han realizado estudios sistemáticos cruzados sobre el efecto de la base en distintas reacciones de acoplamiento ya que el objetivo fundamental de los químicos

orgánicos que desarrollan estas reacciones con catalizadores basados en complejos organometálicos es, generalmente, el desarrollo de nuevos ligandos y encontrar una base que permita llevar a cabo la reacción en sus condiciones. En contadas ocasiones se ha estudiado el efecto de la base en el mecanismo de las reacciones de acoplamiento. No obstante, a través del estudio de cómo actúa una base en una determinada reacción se puede conocer por qué ciertas bases son efectivas para algunas reacciones. Mediante esta generalización, se puede acelerar el desarrollo de reacciones de acoplamiento conociendo de antemano las bases que pueden facilitar la reacción y también posibilitando el descubrimiento de nuevas reacciones.

Debido a la ya mencionada mejora en la actividad catalítica de los clústeres metálicos y mediante la selección de la base apropiada para la reacción, puede ocurrir que catalizadores de metales inactivos en las condiciones de reacción habituales para los acoplamientos C-C puedan presentar actividad catalítica. Este es el caso de los clústeres de Pt, que como se demuestra en esta tesis y en otros trabajos relacionados de nuestro grupo de investigación y otros autores,¹³⁻¹⁸ poseen una actividad catalítica superior e incluso pueden presentar distinta selectividad que otros compuestos de Pt (sales, nanopartículas). Por tanto, se ha decidido emplear los clústeres de platino como catalizadores para las reacciones de acoplamiento.

En las siguientes secciones se muestra cómo clústeres de unos pocos átomos (<10) de Pd y Pt se han preparado dentro de un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) por un procedimiento muy sencillo, para dar un material sólido biocompatible, estable por lo menos durante dos años. Los copolímeros EVOH son sólidos semicristalinos muy empleados en el sector

del embalaje alimentario y tienen magníficas propiedades como barrera para evitar el paso de oxígeno, resistencia química y alta transparencia. A continuación veremos que los clústeres de Pd estabilizados en el polímero son catalizadores muy activos para la reacción de Heck, Suzuki y Sonogashira de haluros de arilo, incluso cloruros, con bases inorgánicas simples y que los clústeres de Pt preparados en el mismo polímero también son catalizadores activos para la reacción de Heck y de Sonogashira con ioduros y bromuros de arilo como electrófilos, empleando las mismas bases. Además, pruebas de reactividad comparativas con una gran cantidad de otros compuestos de Pt muestran que los clústeres de este metal son únicos como catalizadores para las reacciones de acoplamiento y que el mecanismo opera de una manera similar que en los clústeres de Pd. La actividad catalítica de los clústeres de Pt es particularmente relevante en la reacción de Heck, ya que solamente complejos organometálicos bien definidos de los otros dos metales del grupo VIII: Pd y Ni, han sido capaces de llevar a cabo la reacción de manera eficiente hasta la fecha,¹⁹ mientras que el resto de metales descritos o bien muestran baja actividad catalítica o bien siguen caminos mecanísticos diferentes, en reacciones llamadas de “tipo Heck”.²⁰

Por otro lado, métodos experimentales y computacionales (cálculos DFT) evidenciarán que las bases empleadas influyen de manera drástica en el mecanismo de la reacción y dirigen el tipo de acoplamiento que se produce en cada caso, bifurcando la reactividad del haluro de arilo hacia una u otra reacción de acoplamiento, controlando por tanto el resultado de la reacción.

5.2 Síntesis y caracterización de los clústeres de Pd y Pt.

La figura 5.1a muestra de manera esquemática la síntesis de clústeres de Pd y Pt en copolímeros de EVOH, que consiste en i) la disolución de pequeñas cantidades (típicamente 0.4% en masa del metal con respecto al polímero final) de Pd(OAc)₂ o H₂PtCl₄ en presencia de la mezcla prepolimérica con una cantidad estequiométrica respecto del metal de carvacrol, que se usa como agente reductor y; ii) La extrusión de la mezcla a 80 °C. Los *films* amarillos resultantes de M@EVOH (M = Pd, Pt) contienen la cantidad nominal de metal introducida, confirmado por medidas de ICP-MS de los extractos metálicos en mezclas isopropanol/agua. En línea con polímeros similares de Cu y Au@EVOH recientemente descritos,²¹⁻²³ las medidas de espectroscopia infrarroja revelan la retención de la estructura del material EVOH tras la incorporación del metal. Además, los grupos hidroxilo presentes en el polímero pueden actuar como agentes reductores para la sal del metal noble. Como también se observó con el material relacionado Cu@EVOH,²¹ la adición de carvacrol como agente reductor adicional es beneficiosa para una mayor reducción de la sal de Pd o Pt.

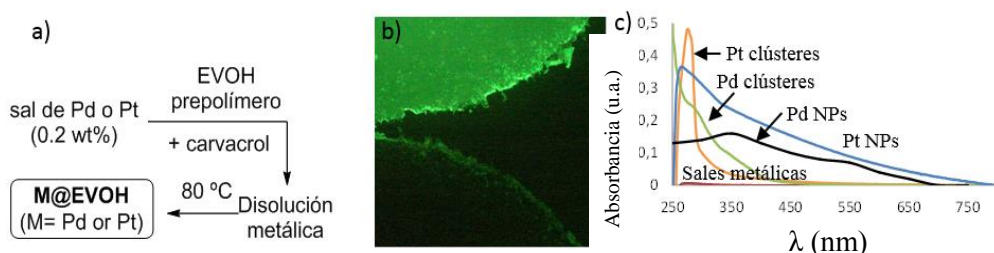


Figura 5.1. a) Síntesis esquemática de M@EVOH (M=Pd, Pt). b) Microfotografía de fluorescencia de Pt@EVOH (arriba) y EVOH (abajo), excitación a 254 nm. c) Espectro de absorción UV-vis de los extractos metálicos disueltos en mezclas isopropanol/agua de los extractos de Pd@EVOH (línea verde) y Pt@EVOH (línea naranja); y de las sales metálicas (línea roja), NPs de Pt cubo-octaédricas de 2 nm (línea azul) y NPs de Pd similares (línea negra).

La figura 5.1b muestra una microfotografía de fluorescencia representativa del material Pt@EVOH preparado sin carvacrol para evitar señales de emisión correspondientes al compuesto orgánico. La formación de compuestos fluorescentes en el “film” con el metal se puede observar claramente, si se compara con el EVOH puro. Esto se debe a las propiedades ópticas de absorción y emisión (fluorescencia) de luz UV-vis de los clústeres metálicos subnanométricos, mientras que las sales de los correspondientes metales empleadas como precursores y las correspondientes nanopartículas no presentan fluorescencia. Esto confirma la formación de los clústeres dentro del polímero.

Los clústeres subnanométricos pueden ser lixiviados desde el polímero EVOH en disoluciones diluidas sin que se produzca agregación. De hecho, la figura 5.1c muestra el espectro UV-vis de absorción de los extractos en

isopropanol/agua de los materiales Pd@EVOH (línea verde) y Pt@EVOH (línea naranja), donde se pueden observar bandas a longitudes de onda $\lambda < 350$ nm, al contrario que el espectro UV-vis de las sales de Pd y Pt precursoras de los clústeres y de las nanopartículas cubo-octaédricas de ~2 nm de Pt y Pd preparadas de manera independiente. Las bandas entre 320-350 nm corresponden, según el modelo de Jellium, a clústeres metálicos de menos de 5 átomos, y las medidas de emisión UV-vis (fluorescencia) tras sustraer el blanco del EVOH con carvacrol, confirman la naturaleza fluorescente y el tamaño subnanométrico de las especies (Figura 5.2). El análisis por ionización con electrospray, acoplado a un detector de tiempo de vuelo (ESI-ToF), muestra sin ambigüedad, que los clústeres de Pd de 5 átomos o menos (<600 Da) son las únicas especies presentes en los extractos de isopropanol/agua de Pd@EVOH, sin detectar la presencia de agregados más pesados hasta 1500 Da.

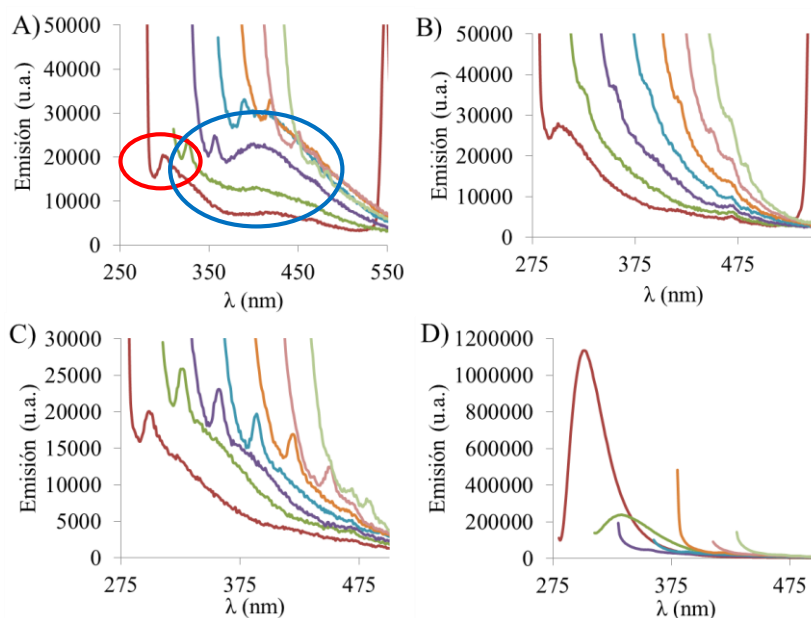


Figura 5.2. Espectroscopia de emisión UV-vis (fluorescencia) con irradiación a longitudes de onda 275-425 nm, para A) extractos isopropanol/agua de Pt@EVOH y B) nano-partículas cubo-octaédricas de Pt de ~2 nm; y las correspondientes medidas para C) Pd@EVOH y D) Pd NPs. Las señales correspondientes a las especies de Pt₂₋₃ aparecen rodeadas en rojo y Pt₄₋₅ en azul. Las señales de Pd NPs son más débiles.

Los análisis de dispersión dinámica de luz (DLS) de los extractos de Pd y Pt@EVOH dan un radio entre 0.4-0.6 nm para los clústeres metálicos lixiviados, lo que encaja bien con la atomicidad estimada (~5 átomos).¹² Este tipo de experimentos consideran el radio hidrodinámico total, por lo que los valores grandes podrían ser debidos a los clústeres subnanométricos solvatados. El potencial zeta de los clústeres de Pd y Pt es ligeramente positivo (~6.0 mV),^{12,21} a diferencia de las NPs de Pt cubo-octaédricas que muestran un valor negativo de -20 mV. Este resultado se puede explicar por la fuerte

interacción de los clústeres pequeños rodeándose de un alto número de moléculas de disolvente, mucho mayor que la de las NPs en términos comparativos por átomo de metal. Por tanto, la estabilización electrostática clásica de las nanopartículas provocada por el potencial superficial es superada por la estabilización con las moléculas de disolvente cuando la dilución es lo suficientemente alta, como es este caso. Hay que tener en cuenta que los clústeres metálicos “desnudos” en disoluciones altamente diluidas también presentan un potencial zeta casi nulo.²¹

La figura 5.3 muestra las imágenes de alta resolución obtenidas por la técnica de HAADF-HRTEM de una muestra de Pt@EVOH (0.2 wt% de Pt), depositada cuidadosamente sobre la rejilla. Hay que tener en cuenta la dificultad asociada a la medida del polímero en las condiciones del microscopio de alta resolución. Las muestras se pueden quemar con el haz de electrones, aglomerar las especies metálicas soportadas y contaminar los detectores por sustancias carbonosas volátiles. Sin embargo, se consiguieron condiciones de medida para que la muestra fuera lo suficientemente estable y poder ser analizada. Los resultados obtenidos arrojan luz acerca de la naturaleza de los catalizadores de Pt@EVOH. En primer lugar, se puede detectar la presencia de clústeres de Pt ultra pequeños y nanopartículas <5 nm (Figura 5.3a). La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS, figura 5.3b) confirma la incorporación cuantitativa del Pt en el film, junto con los átomos remanentes de K y Cl del precursor K_2PtCl_4 . Es difícil saber con certeza si las NPs de Pt se han generado durante la preparación y el análisis de la muestra para el microscopio. Las mediciones a diferentes tiempos muestran que la muestra se degrada tras la exposición prolongada al haz de electrones,

sin embargo, es estable durante al menos 1 minuto. Teniendo en cuenta la caracterización mostrada del material, puede parecer que algunas de las nanopartículas observadas son causadas por la técnica de medida. En cualquier caso, la presencia de clústeres de Pt es predominante como puede observarse en imágenes más cercanas (figura 5.3c). La mayoría de los clústeres formados *in situ* tienden a adoptar una estructura lineal, posiblemente creciendo a lo largo de la dirección del polímero.

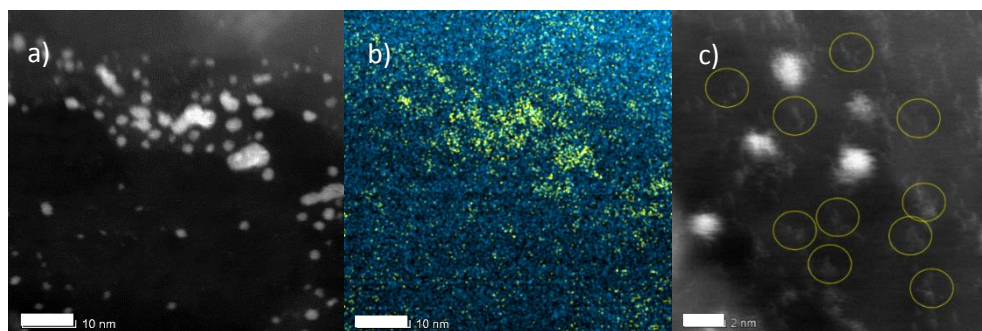


Figura 5.3. a) Imágen HRTEM-HAADF de Pt@EVOH b) con el mapeo correspondiente al Pt (amarillo) y al C (azul) por EDS. c) Imágenes más cercanas de Pt@EVOH, los clústeres de Pt están en los círculos amarillos. Las barras de la escala corresponden a 10 nm en a) y b) y a 2 nm en c).

Todas estas técnicas de caracterización apoyan la formación y estabilización de los clústeres subnanométricos de Pd y Pt dentro de la estructura del EVOH.

5.3. Actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C.

Una vez preparados y caracterizados los clústeres de Pd y Pt en el polímero EVOH hay que demostrar su actividad catalítica y, como se comentó en la introducción del capítulo (apartado 5.1), desacoplar así el efecto de la base en la formación del clúster con respecto a la reacción. Probablemente las reacciones más relevantes y habituales en síntesis orgánica catalizadas por paladio son las reacciones de acoplamiento C-C. Por tanto, son un buen ejemplo por su relevancia para demostrar la actividad catalítica de los clústeres formados y compararlos con los catalizadores tradicionales. Además, el Pt es un metal con propiedades similares al Pd pero que no es tan activo catalíticamente para las reacciones de acoplamiento, en la forma habitual de complejos organometálicos. En esta sección se demostrará la actividad catalítica de los clústeres de Pd y de Pt para las reacciones de acoplamiento C-C y cómo la base determina la reactividad del catalizador hacia una u otra reacción.

5.3.1 Clústeres de Pd.

Los clústeres de Pd estabilizados en el copolímero de EVOH pueden usarse, en principio, bajo demanda como catalizadores en disolución tras ser extraídos *in situ* del polímero. Para validar esta hipótesis, se comparó la actividad catalítica en las reacciones de Heck, Suzuki y Sonogashira del material de Pd@EVOH con la descrita para los clústeres de Pd₃₋₄ formados por

la reducción endógena *in situ* del Pd(OAc)₂ en disolución de NMP acuosa,²⁴⁻²⁹ con dicitclohexil metil amina (Cy₂NMe) como base a 135 °C.

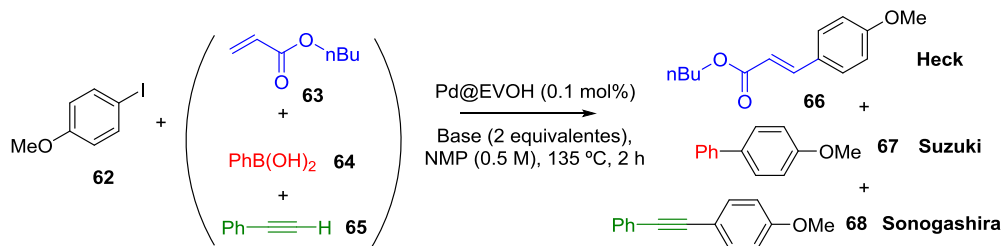


Tabla 5.1. Resultados para las reacciones de Heck, Suzuki y Sonogashira catalizadas por Pd@EVOH en la presencia de distintas bases, en NMP (0.5 M) a 135 °C durante 2 horas. Los rendimientos se calcularon por GC empleando *n*-dodecano como patrón interno. La conversión se refiere al compuesto **62**. El balance de masas se completa con bifenilos y anisol. Reacciones individuales y competitivas dieron resultados relativos similares.

<i>Entrada</i>	<i>Base</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Rendimiento a</i> <i>66/67/68 (%)</i>
1 ^a	Cy ₂ NH	100	99 / - / -
2 ^a	Bu ₃ N	100	91 / - / 5
3 ^a	KOAc	100	57 / - / 38
4	K ₃ PO ₄	100	32 / 59 / 3
5	K ₂ CO ₃	100	36 / 6 / 51

^a Mismos resultados con clústeres de Pd₃₋₄ formados *in-situ*.¹²

La tabla 5.1 muestra que el catalizador de Pd@EVOH presenta una actividad similar que los clústeres preparados *in situ*,¹² dando exclusivamente

el acoplamiento de Heck entre el iodoanisol **62** y el *n*-butilacrilato **63** para formar el producto **66** en presencia de aminas como base, sin formar cantidades significativas del producto **67** correspondiente a la reacción de Suzuki, o el **68** (reacción de Sonogashira) (entradas 1 y 2).¹² Cuando se emplea KOAc como base, la cantidad de **68** aumenta (entrada 3).¹² Ya que el uso de clústeres preformados permite probar otras bases más allá de las aminas y el acetato sin alterar la naturaleza del catalizador, se han empleado también carbonato potásico (K₂CO₃) y fosfato potásico (K₃PO₄). Estas bases no son apropiadas para generar *in situ* los clústeres de Pd solubles a partir de la reducción endógena de las sales de Pd,¹² por tanto, solamente con el uso de Pd@EVOH se puede desvelar la reactividad de los clústeres en las reacciones de acoplamiento con estas bases. K₃PO₄ (entrada 4) produce un gran incremento en la formación del producto derivado de la reacción de Suzuki **67**, mientras que el K₂CO₃ (entrada 5) mejora la formación del producto **68** de la reacción de Sonogashira con respecto al KOAc. Estos resultados apoyan que la elección juiciosa de la base puede maximizar la actividad hacia una reacción de acoplamiento concreta empleando clústeres de Pd como catalizadores. Además, si este efecto obedece a una reducción en la energía de la adición oxidativa, haluros de arilo mucho más difíciles de activar (cloruros) pueden producir el acoplamiento. La figura 5.4 muestra generalidad de la reacción de acoplamiento de Suzuki entre cloruros de arilo (ArCl) y distintos ácidos borónicos (ArB(OH)₂) catalizadas por Pd@EVOH. Se puede observar cómo se obtienen buenos rendimientos a los productos de acoplamiento (**69-75**) empleando K₃PO₄ como base. Este es un caso poco habitual de activación de cloruros de arilo por especies metálicas (clústeres) sin ligando para llevar a cabo las reacciones de acoplamiento mencionadas.

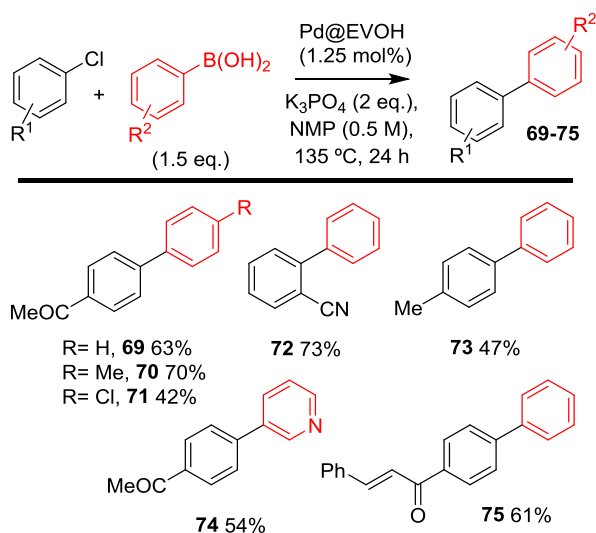


Figura 5.4. Resultados para la reacción de acoplamiento de Suzuki entre cloruros de arilo y ácidos fenilborónicos empleando como catalizador Pd@EVOH y como base K₃PO₄. Los derivados bifenilo y fenilo de los haluros de arilo se encontraron como subproductos en pequeñas cantidades (<20%).

La sustitución de los clústeres de Pd subnanométricos formados *in situ* por los preformados (Pd@EVOH); también permite llevar a cabo las reacciones en otros disolventes además de los de tipo amida, tras su liberación en el medio de reacción. La figura 5.5 muestra la generalidad para la reacción de Heck en tolueno a 95 °C entre estirenos, no reactivos en disolventes amida incluso con cantidades de Pd >1 mol%,¹¹⁻¹² y distintos ioduros y bromuros de arilo, empleando como base dicitohexil metil amina para obtener los estilbenos **76-82** en alto rendimiento y con selectividad al isómero *trans*. Los acrilatos también son reactivos en estas condiciones (producto **83**).

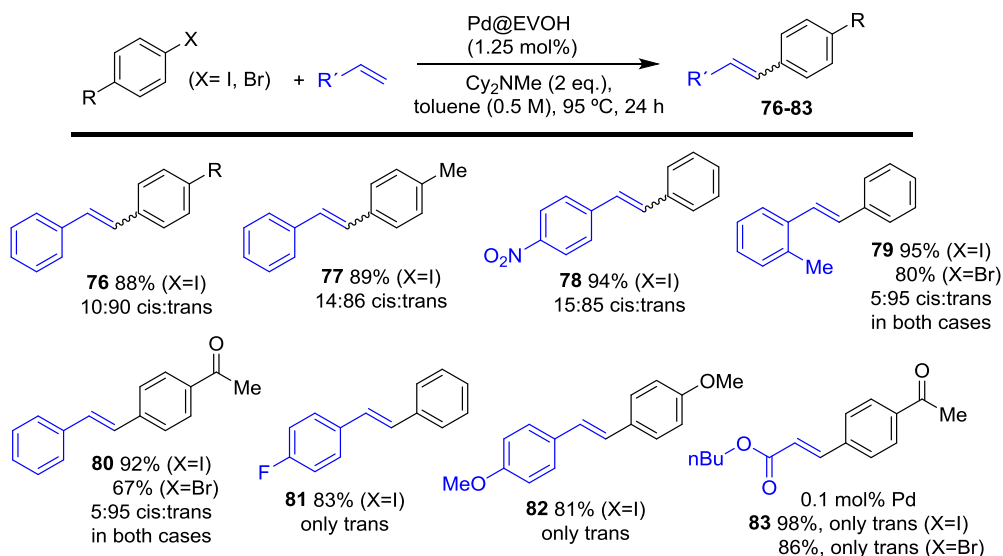


Figura 5.5. Resultados de la reacción de acoplamiento cruzado de Heck entre distintos iodo- y bromoarenos con alquenos (estirenos y acrilatos) empleando Pd@EVOH como catalizador, diciclohexil metil amina como base y tolueno como disolvente. La conversión de los reactivos fue completa en todos los casos, el balance de masas se completa con los correspondientes derivados bifenilo (Ar-Ar) y fenilo (Ar-H).

En los experimentos cinéticos con los clústeres preformados (figura 5.6) no se observa un tiempo de inducción perceptible durante el acoplamiento de Heck en tolueno, lo que sugiere que el material Pd@EVOH libera los clústeres rápidamente desde el principio de la reacción. La actividad de los clústeres de Pd se espera que ocurra en la disolución, ya que cuando están embebidos dentro de la matriz polimérica no son accesibles a los reactivos. El análisis por ICP-MS confirma la rápida liberación de los clústeres de Pd en la disolución. No obstante, un experimento en el cual el material Pd@EVOH se

disolvió con una mezcla isopropanol/agua previamente a mezclarlo con los reactivos, lo cual rompe más fácilmente la estructura de EVOH, mostró una mayor actividad inicial. Estos resultados apoyan que el Pd@EVOH actúa como un reservorio de clústeres subnanométricos de Pd que catalizan las reacciones de acoplamiento cruzado tras liberarse en las condiciones de reacción deseadas.

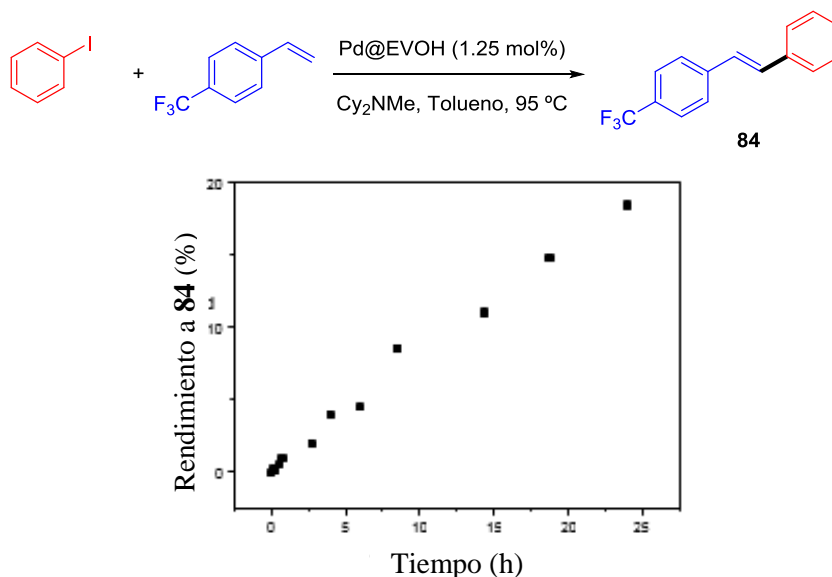


Figura 5.6. Perfil cinético de la reacción de acoplamiento de Heck entre iodobenceno y 4-trifluorometil estireno catalizado por Pd@EVOH.

5.3.2 Clústeres de Pt.

En vista de la alta actividad catalítica (dependiente de la base) de los clústeres de Pd subnanométricos para las distintas reacciones de acoplamiento, se exploró la posibilidad de que los clústeres de Pt (a diferencia de las sales)

puedan catalizar los acoplamientos bajo las condiciones apropiadas de reacción, incluyendo la elección de la base. La tabla 5.2 muestra que los clústeres de Pt@EVOH catalizan los acoplamientos de Heck y Sonogashira selectivamente en función de la base empleada tras dos horas de reacción. KOAc dirige a la formación del producto de la reacción de Heck **66** (entrada 2), mientras que las bases K_3PO_4 y K_2CO_3 dirigen la reacción de Sonogashira para formar el producto **68** (entradas 3 y 4). La reacción de Suzuki con los clústeres de Pt no se observó en ninguno de los casos.

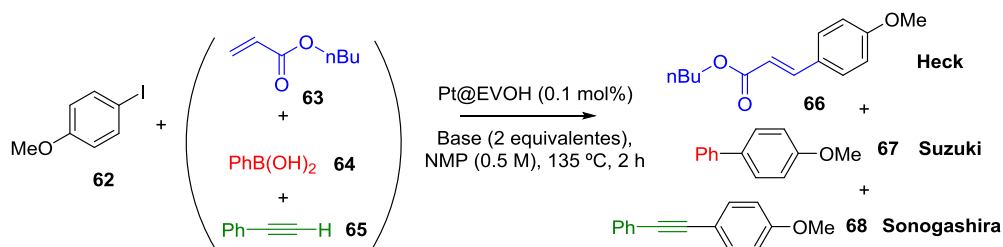


Tabla 5.2. Resultados para las reacciones de Heck, Suzuki y Sonogashira catalizadas por Pt@EVOH en la presencia de distintas bases, en NMP (0.5 M) a 135 °C durante 2 horas. Los rendimientos se calcularon por GC empleando *n*-dodecano como patrón interno. La conversión se refiere al compuesto **62**. El balance de masas se completó con bifenilos y anisol. Reacciones individuales y competitivas dieron resultados relativos similares.

<i>Entrada</i>	<i>Base</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Rendimiento a</i> <i>66/67/68 (%)</i>
1	Bu ₃ N	<5	- / - / -
2	KOAc	64	28 / - / 33
3	K ₃ PO ₄	42	7 / - / 34

<i>Entrada</i>	<i>Base</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Rendimiento a</i> <i>66/67/68 (%)</i>
4	K ₂ CO ₃	38	3 / - / 33

La actividad catalítica de los clústeres de Pt@EVOH para la reacción de Heck puede ser relevante ya que, hasta donde sabemos, solamente algunas sales de Pt y complejos disueltos en disolventes tipo amida (DMF, NMP) han mostrado alguna actividad catalítica para esta reacción de acoplamiento,^{5,30-31} lo que podría asimilarse a la formación endógena *in situ* de los clústeres de Pd subnanométricos relacionados.¹² Por esta razón, se ha realizado un estudio más extensivo con distintos compuestos de Pt como catalizadores para la reacción de Heck. La tabla 5.3 muestra que una variedad de compuestos de Pt (2 mol%) en NMP a 135 °C catalizan la reacción de Heck entre el iodobenceno y el *n*-butil acrilato (**63**) con KOAc como base. El estudio incluye distintas especies de Pt⁴⁺ (entradas 1-3), Pt²⁺ (entradas 4-8), NPs de Pt soportadas o en disolución con distintos tamaños y formas (cúbicas, cubo-octaédricas, casi esféricas e irregulares, entradas 9-14, figura 5.7).³²⁻³³ En cualquier caso, los rendimientos medidos para estas especies son menores que para Pt@EVOH (93%, entrada 15). KOAc es la base elegida para la reacción debido a su mayor actividad en comparación con el resto (entradas 15-21).

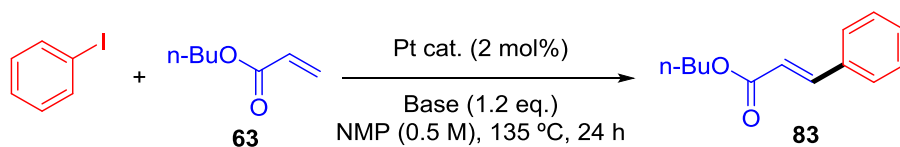


Tabla 5.3. Resultados de la reacción de Heck catalizada por distintos compuestos de Pt y en presencia de distintas bases. Rendimientos y conversiones obtenidos por GC empleando *n*-dodecano como patrón interno. La conversión se refiere al reactivo limitante (iodobenceno). El balance de masas se completa con bifenilo y benceno. ^a Mismo rendimiento para la reacción añadiendo 100 ppb de PdCl₂.

<i>Entrada</i>	<i>Catalizador de Pt</i>	<i>Base</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>83 (%)</i>
1	H ₂ PtCl ₄	KOAc	100	76
2		Bu ₃ N	<5	-
3	PtCl ₄ (≥99.99%)	KOAc	100	79
4 ^a	PtCl ₂	KOAc	100	75
5	Pt(acac) ₂	KOAc	100	68
6		Bu ₃ N	<5	-
7	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	KOAc	100	84
8	PtCl ₂ COD	KOAc	100	65
9	Pt ²⁺ -zeolita NaY	KOAc	100	86
10	Pt-C	KOAc	89	69
11		Bu ₃ N	<5	-
12	NPs de Pt cubo-octaédricas	KOAc	66	48

<i>Entrada</i>	<i>Catalizador de Pt</i>	<i>Base</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>83 (%)</i>
13	Nano-cubos de Pt	KOAc	60	42
14	NPs de Pt irregulares	KOAc	77	55
15	Pt@EVOH	KOAc	100	93
16		Bu ₃ N	<5	-
17		K ₂ CO ₃	15	14
18		K ₃ PO ₄	30	27
19		KO ^t Bu	<5	-
20		KF	<5	-
21		Cy ₂ NMe	25	22

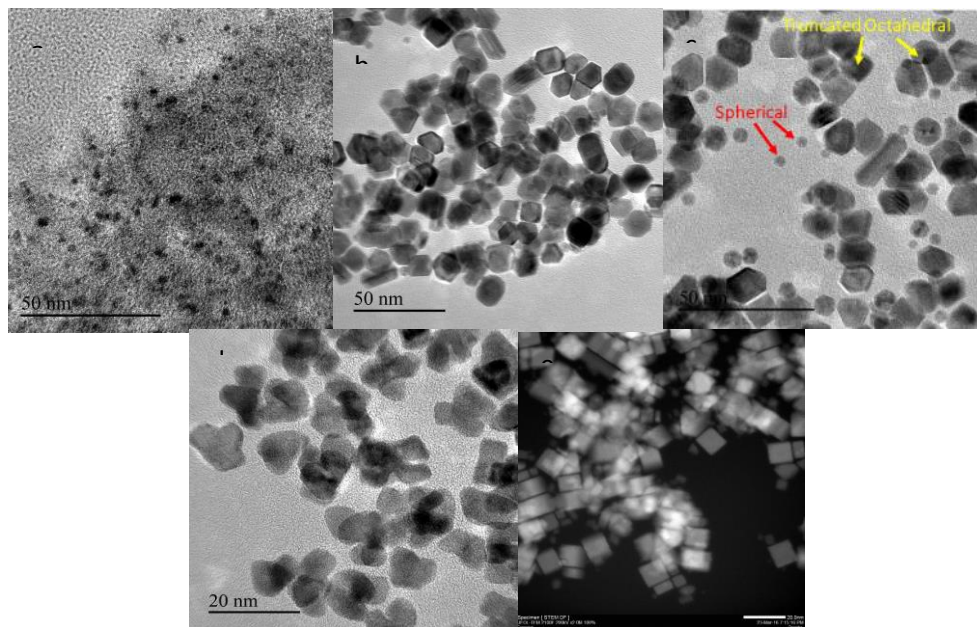


Figura 5.7. Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) de distintas nano-partículas de Pt empleadas como catalizadores para la reacción de Heck. a) Pt/C comercial, b) NPs de Pt octaédricas truncadas, c) mezcla de nano-partículas de Pt octaédricas y esféricas, d) partículas de Pt irregulares, e) nano-cubos de Pt por microscopía electrónica de transmisión en modo oscuro (STEM DF).

Hay ocasiones en las que las impurezas de Pd o Cu presentes en otros metales empleados como catalizadores son las verdaderas especies catalíticas para los acoplamientos carbono-carbono.³⁴⁻³⁵ En este caso, hemos descartado la posibilidad de que sean las especies de Pd presentes en los compuestos empleados las responsables de la actividad catalítica para la reacción de Heck (el Cu no es activo) por varias razones: 1) Los resultados de ICP-MS muestran

que en general, los compuestos de Pt empleados contienen <30 partes-por-billón (ppb), mientras que el resto de reactivos empleados contienen una cantidad aún menor de <5 ppb. 2) Se empleó PtCl_4 ultra puro (>99.99%, entrada 3) como catalizador y el rendimiento que se obtuvo al compuesto **83** fue similar que con las otras especies, además la reacción con material de laboratorio nuevo también produjo el mismo rendimiento. 3) Finalmente, cantidades crecientes de PdCl_2 se añadieron a la mezcla de reacción hasta 100 ppb, y ni la velocidad inicial de la reacción catalizada por PtCl_2 ($\sim 30 \text{ h}^{-1}$) ni el rendimiento final a **83** (75%, entrada 4) se vieron afectados de manera significativa.³⁶ Estos resultados confirman que la actividad catalítica observada no se debe a posibles trazas de paladio.

La figura 5.8 muestra los perfiles cinéticos de la reacción de Heck entre el iodobenceno y **63** catalizada por distintos compuestos de Pt. Se puede observar como solamente los clústeres preformados (tanto Pt@EVOH como preparados en DMF) presentan un perfil cinético langmuiriano, sin periodo de inducción, mientras que otras especies como PtCl_4 (Pt^{4+}), $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (Pt^{2+}) y nanocubos de Pt (Pt^0) presentan curvas cinéticas sigmoidales con claros periodos de inducción. Experimentos de filtrado en caliente junto con análisis por ICP-MS confirman que, para el Pt soportado en sólidos, toda la actividad catalítica procede de las especies de Pt en disolución.³⁷⁻³⁸ Además, se forman cantidades significativas de *N*-metil succinimida (NMS) durante el tiempo de inducción, proveniente de la oxidación del NMP, en las reacciones catalizadas por sales de Pt, pero no con nanopartículas. La formación de NMS es un claro indicador de la reducción del Pt a expensas de la oxidación del NMP, como ocurre para otros metales.^{10,39-42} El perfil cinético de los clústeres de Pt

subnanométricos preparados independientemente en disolventes de tipo amida³²⁻³³ es muy similar al del Pt@EVOH, sin presentar periodo de inducción. De hecho, las curvas cinéticas muestran una mayor estabilidad y actividad de los clústeres de Pt liberados del EVOH con respecto a los clústeres formados *in situ* a partir de las sales. Estos resultados apoyan que los clústeres subnanométricos de Pt son las especies catalíticamente activas de la reacción de Heck.

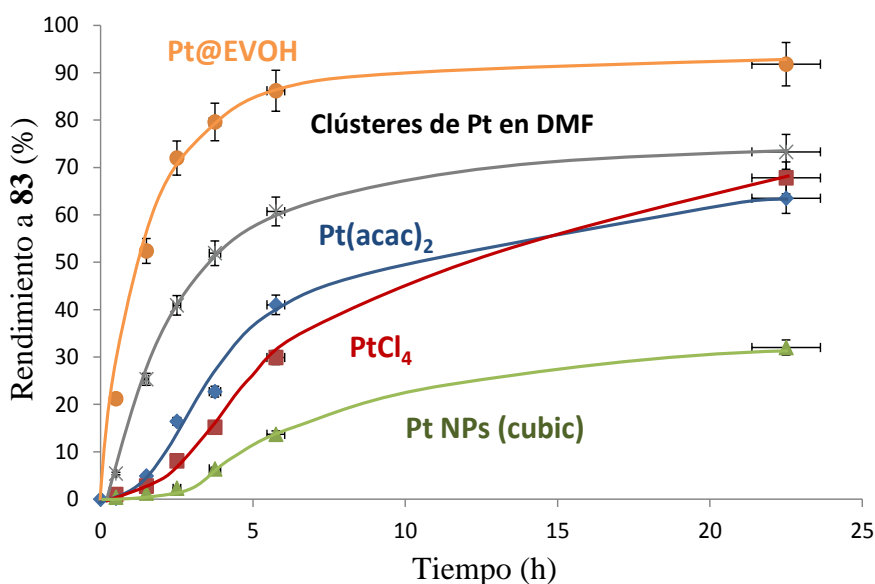


Figura 5.8. Perfiles cinéticos para la reacción de Heck de la tabla 5.3 catalizada con 0.5 mol% de distintos compuestos de Pt. Las barras de error muestran una incertidumbre del 5%.

Se puede observar en la figura 5.8 que el tiempo de inducción de las nanopartículas de Pt es mayor y su actividad catalítica menor que para otros catalizadores. Ya que no puede ocurrir reducción en este caso, un mecanismo de disolución/reagregación de los átomos de Pt puede ser el que opere para las

reacciones con NPs de Pt, como ocurre con NPs de Pd.^{11-12,24-29} Para confirmar esta hipótesis y conocer el momento exacto en que se forman los clústeres, se siguió el curso de la reacción mediante GC y UV-vis de manera simultánea (figura 5.9). Para evitar especies que puedan emitir en la misma zona del espectro UV-vis (compuestos aromáticos, trazas de especies solubles de Pt), el experimento se llevó a cabo con 1-iodo-1-octeno como electrófilo y Pt-C como catalizador sólido. Los resultados muestran que las especies de Pt fluorescentes (clústeres subnanométricos) se detectan al final del período de inducción, cuando empiezan a aparecer los productos del acoplamiento. De este resultado se deduce que los clústeres se forman en disolución a partir de las NPs. Esto se confirma mediante un experimento de filtrado en caliente que demuestra que tras el tiempo de inducción, el sólido actúa como un mero espectador tras haber liberado las especies catalíticamente activas a la disolución, medio en el que se produce la reacción.

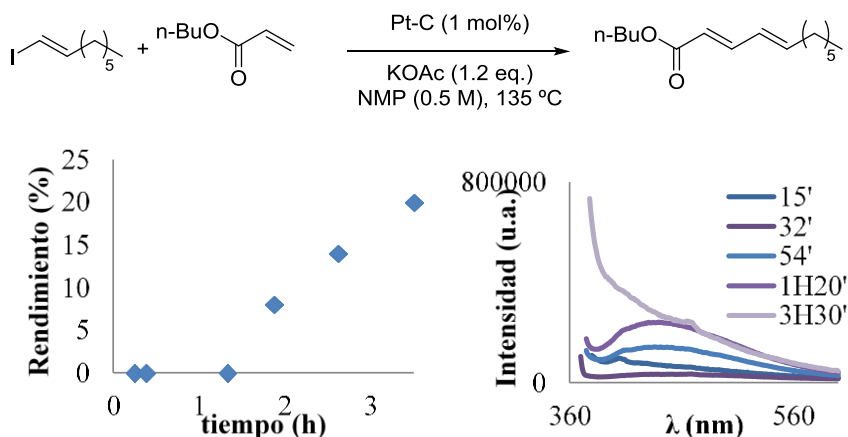


Figura 5.9. Experimentos cinéticos (izquierda) combinados con espectrofotometría de emisión UV-vis (derecha) para la reacción de Heck catalizada por el catalizador comercial de Pt-C. Se observa un cambio de color gradual de rojo a verde durante la generación del clúster metálico.

El progreso de la reacción de Heck catalizada tanto por PtCl_2 como por Pt@EVOH también se siguió mediante espectroscopia NMR empleando DMF deuterado como disolvente. Se escogió como electrófilo 4-fluoriodobenceno para poder seguir el progreso de la reacción por espectroscopia NMR de ^{19}F además de ^1H . También se intentaron detectar interacciones del iodoareno con el Pt mediante las constantes de acoplamiento Pt-H, Pt-F o algún intermedio de reacción. Los resultados muestran que el producto del acoplamiento de Heck aparece para el PtCl_2 tras un tiempo de inducción, de acuerdo a las curvas cinéticas, mientras que para Pt@EVOH se forma progresivamente desde el comienzo de la reacción. Además, no se observan residuos de EVOH en el espectro ^1H , lo que indica que el polímero no se disuelve en las condiciones de reacción y aparentemente no interacciona con las especies catalíticas de Pt

solubles. No se observaron señales de acoplamiento Pt-H o Pt-F, lo que puede deberse a la baja concentración de los intermedios catalíticos.

También se monitoreó la reacción empleando los mismos reactivos que para NMR mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Aunque las señales correspondientes a la DMF dominan el espectro, no se observaron las bandas correspondientes a las vibraciones Pt-H, descritas para clústeres de Pt₁₃ a 1392, 1679 y 2200 cm⁻¹.⁴³ Por otro lado, la ausencia de los picos correspondientes al polímero EVOH confirma, junto al NMR, que no existe lixiviado de monómeros de EVOH durante la reacción.

La habilidad del polímero EVOH para generar y estabilizar clústeres queda demostrada por el hecho de que el material Pt@EVOH preparado sin carvacrol, también cataliza la reacción sin ningún período de inducción (figura 5.10), aunque con menor actividad, confirmando que la estructura del EVOH es capaz de reducir por sí sola las sales de Pt y formar clústeres. Se probaron distintas composiciones y métodos de curado de EVOH, incluyendo calor y luz UV, y las muestras de Pt@EVOH, en la mayoría de los casos, presentaron actividad catalítica sin período de inducción.

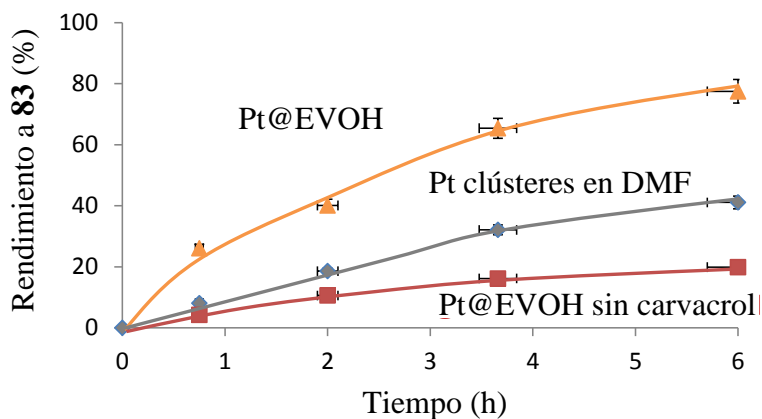


Figura 5.10. Perfil cinético de la reacción de Heck de la tabla 5.1 catalizada con distintos catalizadores de Pt: Pt@EVOH con o sin carvacrol y clústeres de Pt preparados en DMF. Las barras de error indican una incertidumbre del 5%.

Todos estos resultados apoyan que los clústeres subnanométricos de Pt se forman bajo condiciones de reacción típicas para la reacción de Heck, a partir de distintas especies precursoras de Pt, y que estos clústeres son las especies catalíticamente activas. Desde el punto de vista termodinámico, se espera la estabilidad de los clústeres en las condiciones de reacción, ya que es más difícil liberar átomos de Pt a partir de pequeños clústeres que liberar clústeres de NPs, o generarlos a partir de especies aisladas de Pt en disolución. Los resultados muestran que los dos últimos procesos son más asequibles. Por tanto, la mayor dificultad y la ausencia de evidencias experimentales de catálisis por especies de Pt(0) monoatómicas, formadas *in situ* a partir de los clústeres, descarta estas últimas.

La figura 5.11 muestra la generalidad de la reacción de Heck para distintos ioduros y bromuros de arilo con distintos alquenos catalizada por

Pt@EVOH empleando KOAc como base. Los acrilatos reaccionan para generar los productos de acoplamiento **86-92** en buenos rendimientos, incluyendo el producto **91**, producido a nivel industrial como agente protector contra rayos UV. Los estirenos también reaccionaron en esas condiciones (producto **92**), aunque en menores rendimientos, ya que se obtuvieron mayores cantidades de subproductos biarilo, provenientes del homoacoplamiento de los haluros de arilo. El material Pd@EVOH tiene una actividad superior (alrededor de 1 orden de magnitud) que su análogo con Pt, lo que demuestra una clara diferencia en la actividad catalítica entre los clústeres de Pt y Pd (intrínseca a la naturaleza del metal). Por otra parte, el material Au@EVOH no presentó actividad catalítica alguna en el acoplamiento de Heck, con ningún haloareno.²²⁻²³

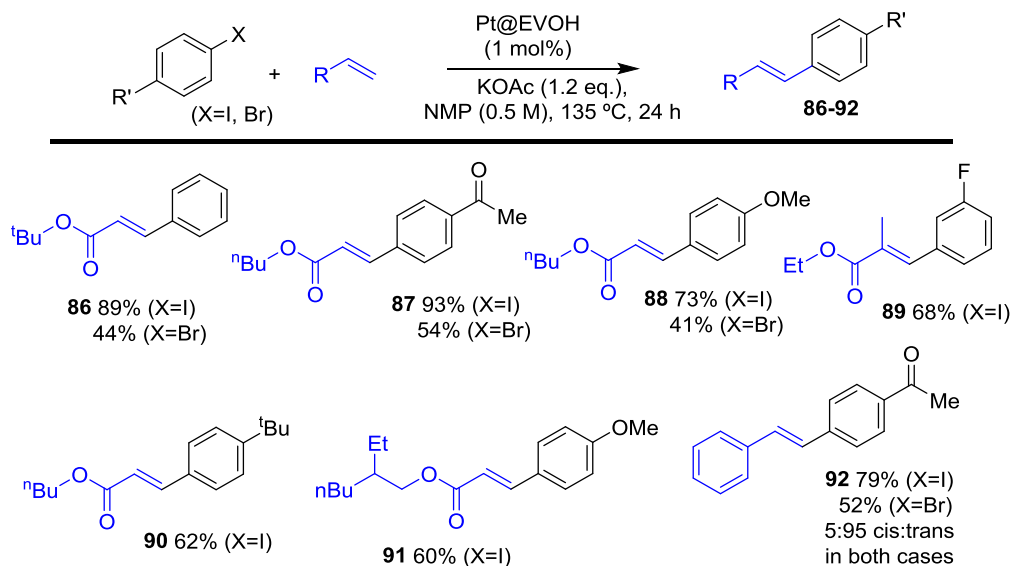


Figura 5.11. Resultados del acoplamiento cruzado de Heck para distintos iodo- y bromoarenos con diferentes alquenos empleando Pt@EVOH como catalizador. Se obtuvo una conversión completa en todos los casos. El balance de masas se completó con los derivados biarilo y arilo.

5.4 Mecanismo propuesto para la reacción de Heck catalizada por clústeres subnanométricos de Pd y Pt.

El mecanismo aceptado para la reacción de Heck incluye los siguientes pasos: adición oxidativa, inserción migratoria del alqueno, β -eliminación del hidruro y eliminación reductiva.¹⁹ La singularidad de los metales de transición del grupo VIII (Ni y Pd) para catalizar la reacción de Heck proviene de la capacidad de estos metales de llevar a cabo los pasos intermedios de la reacción a una velocidad similar que la adición oxidativa y la eliminación reductiva, en claro contraste con otras reacciones de acoplamiento en las que un paso de transmetalación elimina la necesidad de activar exclusivamente enlaces C-C y C-H. En principio, el Pt también debería ser capaz de llevar a cabo no solo la inserción migratoria del alqueno,⁴⁴ la β -eliminación del hidruro⁴⁵ y la eliminación reductiva,⁴⁶⁻⁴⁷ sino también la adición oxidativa del enlace C_{sp^2} -X, que es generalmente el paso determinante de la velocidad de reacción (rds). De hecho, el intermedio formado tras la adición oxidativa ha sido caracterizado sin ambigüedad para una variedad de complejos organometálicos de Au y Pt, en complejos organometálicos bien definidos y/o cantidades estequiométricas.^{7,48-52} Sin embargo, los clústeres subnanométricos de Pd o Pt

pueden realizar la adición oxidativa con mayor facilidad que sus análogos monoatómicos, debido a la acción concertada de todos los átomos del clúster como demuestran los cálculos por DFT (Figura 5.15), siendo la energía de activación para la adición oxidativa sorprendentemente baja (0.6 kcal/mol para el Pd y 2.5 kcal/mol para el Pt), de tal manera que los pasos dominados por la base se convierten en los determinantes para la velocidad de la reacción. De esta manera, es posible controlar, como se ha visto en los apartados anteriores, la reactividad del catalizador para dar una reacción de acoplamiento u otra en función de la base empleada e incluso se puede funcionalizar la molécula de manera ortogonal.

Las ecuaciones cinéticas experimentales obtenidas a partir de medidas de velocidades iniciales empleando distintas cantidades de catalizador y reactivos para Pd y Pt respectivamente se muestran a continuación:

$$V_{Pd} = k_{Pd} [Pd] [PhBr] [KOAc] [acrylate]^{-1}$$

$$V_{Pt} = k_{Pt} [Pt] [PhI] [KOAc] [acrylate]$$

La aparición de todos los reactivos y el catalizador en las ecuaciones de velocidad confirma que todos los reactivos están implicados en el rds de la reacción (Figuras 5.12 y 5.13). La concentración de la base no es relevante en la velocidad de la reacción a elevadas concentraciones (>0.3 M). Esta rápida saturación del sitio catalítico explicaría las razones por las que la cantidad y naturaleza de la base se ha obviado en los estudios mecanísticos hasta la fecha.

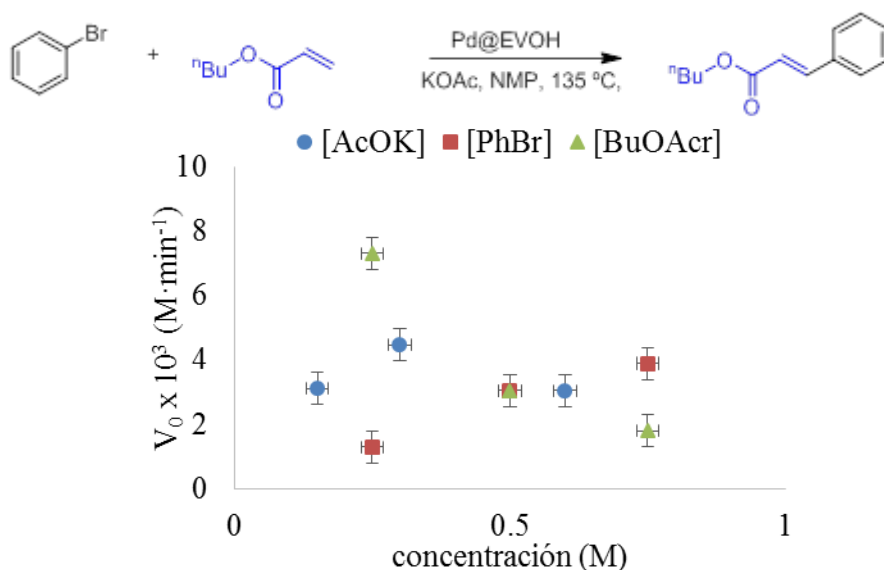


Figura 5.12. Representación gráfica de las velocidades iniciales de la reacción en función de la concentración inicial de reactivos para la reacción de Heck entre bromobenceno con *n*-butil acrilato catalizada por clústeres de Pd.

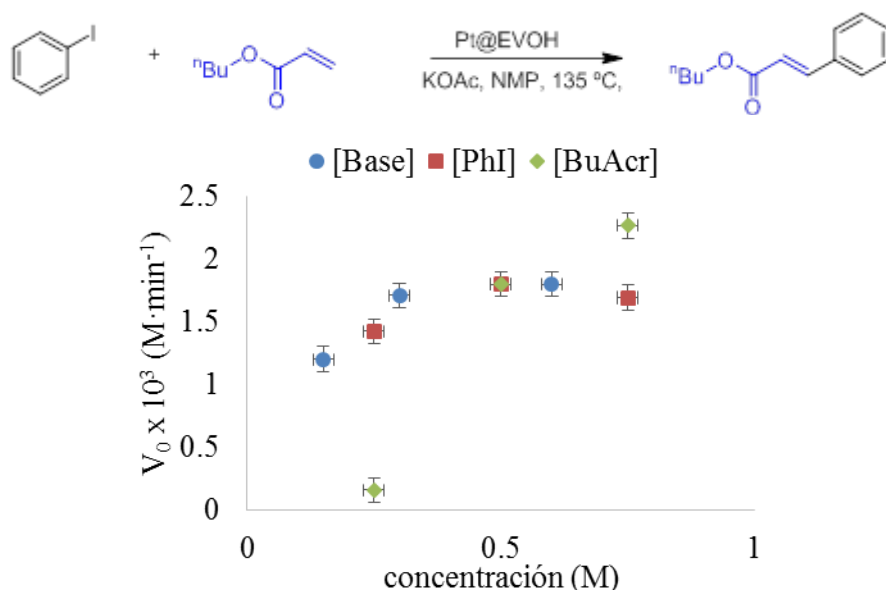


Figura 5.13. Representación gráfica de la velocidad inicial de la reacción en función de la concentración inicial de reactivos para la reacción de Heck entre iodobenceno con *n*-butil acrilato catalizada por clústeres de Pt.

El diagrama de Hammett para la reacción entre distintos iodoarenos *para*-sustituídos con *n*-butil acrilato catalizada por clústeres de Pt (Figura 5.14) muestra un valor de $\rho = +1.5$, intermedio entre los valores típicos para Pd (+2.3)⁵³ y Cu (+0.5, acoplamiento de aminas),⁵⁴ y en línea con la mayor facilidad para llevar a cabo la adición oxidativa del haluro de arilo en clústeres subnanométricos a juzgar por los cálculos DFT. La adición oxidativa ocurriría solamente en los clústeres de Pt y no en las sales de Pt o NPs,⁵⁵⁻⁵⁶ debido a la colaboración de los átomos de Pt,⁵⁷⁻⁵⁹ como ocurre en otros metales de transición claramente afectados por el efecto relativista como el Au.^{7,48-49,60-62}

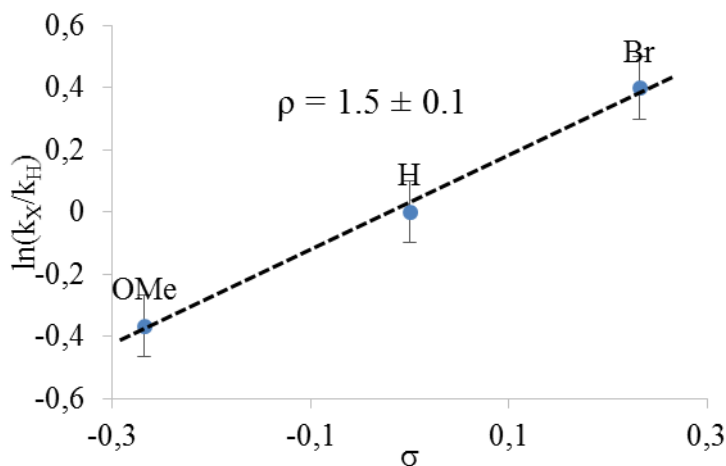


Figura 5.14. Gráfico de Hammett para la reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt entre *n*-butil acrilato y diferentes iodobencenos *para*-sustituídos. El valor de ρ obtenido es cercano al típico para adiciones oxidativas clásicas con catalizadores de Pd (+2.3).

Por último, experimentos cinéticos muestran que las aminas (Bu_3N) no son bases activas para la reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt, incluso añadiendo Ac_2O para imitar el posible efecto dual base/estabilizador del KOAc. Teniendo en cuenta que carbonatos y fosfatos con pK_b similares al acetato (entre 9 y 12), no son efectivos,⁵⁵ la acción quelante revelada por los cálculos DFT para aniones acetato parece razonable para explicar por qué esta base es única para favorecer la reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt. De hecho, el acetato es una base ambifílica prototípica,⁶³ y su efecto quelante ha sido previamente observado en la reacción de activación de enlaces C-H promovida por complejos moleculares bimetálicos,⁶⁴ lo que apoyaría la interacción del acetato con distintos átomos del clúster de Pt. Los experimentos cinéticos, que emplean distintos contraaniones para incrementar la basicidad

del ión acetato, de Li^+ a Cs^+ , no muestran ninguna influencia significativa en la velocidad inicial de la reacción. Estos resultados apoyan el mecanismo propuesto por DFT de una abstracción de hidrógeno intramolecular por las moléculas de acetato unidas al Pt en lugar de una desprotonación intermolecular clásica ácido-base. Este efecto no ocurre para el clúster de Pd,¹² donde las aminas y otras bases inorgánicas sí son activas para la reacción, lo que de acuerdo con los cálculos por DFT, puede ser explicado por una estabilización más débil del átomo de H por el clúster de Pd, aumentando la acidez intrínseca, lo que conlleva una desprotonación más fácil.

Los resultados experimentales mostrados están de acuerdo con los cálculos teóricos por DFT (Figura 5.15b). En primer lugar, la interacción del clúster con los reactivos es muy fuerte, en especial de platino, por lo que la base debe ser lo suficientemente fuerte para desplazar uno de los reactivos, pero no lo suficiente como para coordinarse fuertemente. Este último es el caso de las aminas que al coordinarse al clúster de Pt más fuertemente que cualquier otra especie lo desactiva para la reacción. Esto no ocurre para el Pd, en el que las energías de adsorción de todos los reactivos y las bases son similares por lo que la adición de más acrilato dificulta la acción de la base ralentizando la reacción. El resto del mecanismo es similar para los clústeres de Pd y Pt: La β -eliminación ocurre con relativa facilidad, como se ha mostrado para clústeres de 2 y 3 átomos de Pt, respectivamente.¹⁷⁻¹⁸ Los pasos más demandantes de energía del mecanismo serían la inserción del alqueno (Pd 30.2 kcal/mol, Pt 44.8 kcal/mol) y la eliminación reductiva (Pd 29.2 kcal/mol, Pt 27.9 kcal/mol) por lo que la base juega un papel fundamental en la reacción.

La figura 5.15 muestra el mecanismo propuesto para la reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt subnanométricos, teniendo en cuenta todas las consideraciones mencionadas anteriormente.

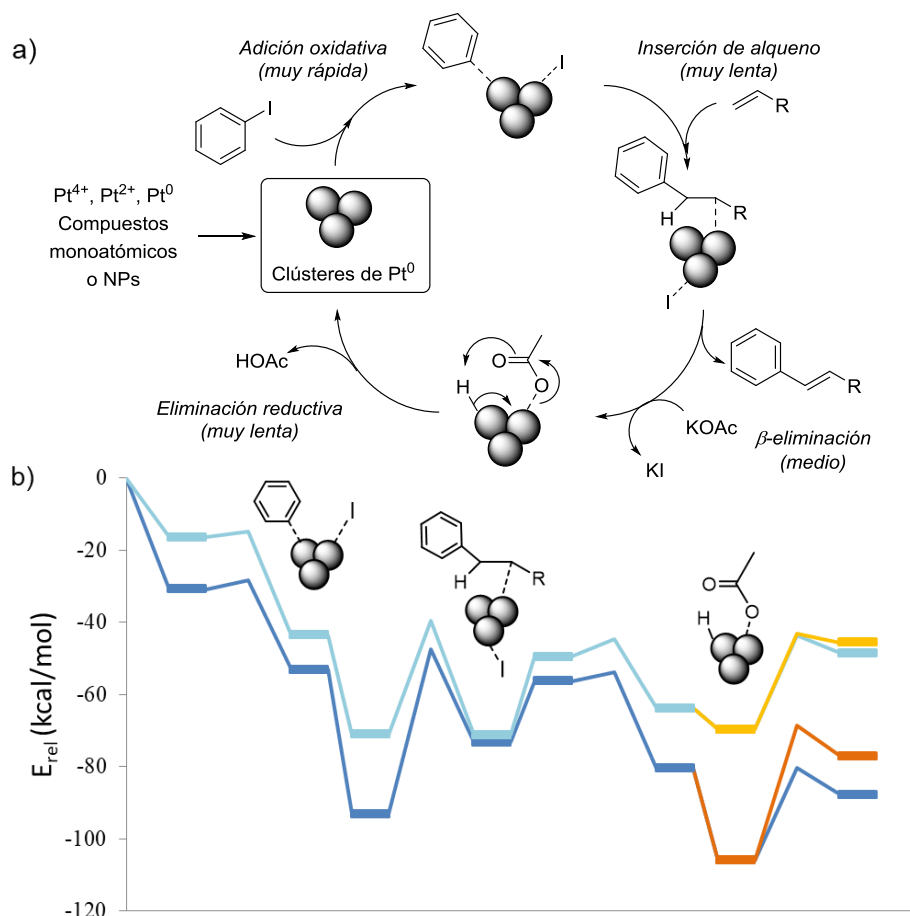


Figura 5.15. a) Mecanismo propuesto para la reacción de Heck catalizada por clústeres de Pt asistidos por acetato. b) Diagrama energético del mecanismo de la reacción para Pd₃ (azul claro, arriba) y Pt₃ (azul oscuro, abajo) calculado por DFT.

5.5 Conclusiones.

Las reacciones de acoplamiento cruzado de Heck, Suzuki y Sonogashira son catalizadas selectivamente por clústeres subnanométricos de Pd o Pt formados por <10 átomos en función de la base empleada. Estos clústeres han sido preparados dentro de *films* de copolímero EVOH y liberados bajo demanda en el medio de reacción requerido en cada caso. Un estudio experimental y computacional combinado revela que el efecto controlante de la base proviene de la habilidad de los clústeres para superar la barrera energética de la adición oxidativa y trasladar el paso limitante de la velocidad de la reacción (rds) a un paso posterior donde la base participa activamente. Mediante el empleo de una base apropiada, los clústeres de Pd sin ligando son capaces de catalizar la reacción de acoplamiento de Suzuki con cloruros de arilo y el acoplamiento de Sonogashira sin cobre con bromuros de arilo, mientras que los clústeres de Pt catalizan el acoplamiento de Heck con ioduros y bromuros de arilo. De esta manera, el Pt entra en el selecto grupo de metales capaces de catalizar la reacción de Heck a través de un mecanismo redox de 2 e⁻ bien definido. Estos resultados abren la puerta al diseño de reacciones de acoplamiento no solamente basadas en el catalizador, sino también en la base empleada.

5.6 Bibliografía.

1. Wu, X. F.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M., From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium- Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9047-9050.
2. Smith, M. B., *Organic Synthesis*. Elsevier Science: 2011.
3. Hazari, N.; Melvin, P. R.; Beromi, M. M., Well-defined nickel and palladium precatalysts for cross-coupling. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0025.
4. C., J. S. C. C.; O., K. M.; J., C. T.; Victor, S., Palladium- Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (21), 5062-5085.
5. Kantam, M. L.; Roy, M.; Roy, S.; Subhas, M.; Sreedhar, B.; Choudary, B., Layered double hydroxide-supported nanoplatinum: An efficient and reusable ligand-free catalyst for heck and stille coupling of iodoarenes. *Synlett* **2006**, *2006* (14), 2266-2268.
6. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., Copper in cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21-24), 2337-2364.
7. Boronat, M.; Combata, D.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H.; Juárez, R.; Laursen, S.; de Dios López-Castro, J., Making C–C bonds with gold: identification of selective gold sites for homo- and cross-coupling reactions between iodobenzene and alkynes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (47), 24855-24867.
8. Littke, A. F.; Fu, G. C., A Versatile Catalyst for Heck Reactions of Aryl Chlorides and Aryl Bromides under Mild Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (29), 6989-7000.
9. Bal Reddy, C.; Shil, A. K.; Guha, N. R.; Sharma, D.; Das, P., Solid Supported Palladium(0) Nanoparticles: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Regioselective Hydrosilylation of Alkynes and Suzuki Coupling of β -Arylvinyl Iodides. *Catal. Lett.* **2014**, *144* (9), 1530-1536.
10. Hyotanishi, M.; Isomura, Y.; Yamamoto, H.; Kawasaki, H.; Obora, Y., Surfactant-free synthesis of palladium nanoclusters for their use in catalytic cross-coupling reactions. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (20), 5750-5752.
11. De Vries, A. H.; Mulders, J. M.; Mommers, J. H.; Henderickx, H. J.; De Vries, J. G., Homeopathic ligand-free palladium as a catalyst in the Heck reaction. A comparison with a palladacycle. *Org. Lett.* **2003**, *5* (18), 3285-3288.

12. Leyva- Pérez, A.; Oliver- Meseguer, J.; Rubio- Marqués, P.; Corma, A., Water- Stabilized Three-and Four-Atom Palladium Clusters as Highly Active Catalytic Species in Ligand-Free C-C Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (44), 11554-11559.
13. Vajda, S.; Pellin, M. J.; Greeley, J. P.; Marshall, C. L.; Curtiss, L. A.; Ballentine, G. A.; Elam, J. W.; Catillon-Mucherie, S.; Redfern, P. C.; Mehmood, F., Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (3), 213.
14. Yamamoto, K.; Imaoka, T.; Chun, W.-J.; Enoki, O.; Katoh, H.; Takenaga, M.; Sono, A., Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (5), 397-402.
15. Yang, C.-T.; Wood, B. C.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B., The effect of the morphology of supported subnanometer Pt clusters on the first and key step of CO₂ photoreduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (38), 25379-25392.
16. Liu, L.; Diaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepcion, P.; Corma, A., Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (1), 132-138.
17. Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., A Ligand-Free Pt₃ Cluster Catalyzes the Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes with up to 106 Turnover Frequencies. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23* (7), 1702-1708.
18. Marta, M.; A., R. C. M.; Jesús, F. S.; Alejandro, V. M.; Mercedes, B.; Antonio, L. P.; Avelino, C.; C., H. G. J.; Miguel, L. H.; J., C. J.; Giulio, R.; Alberto, C.; Donatella, A.; Emilio, P., Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall Pt₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6186-6191.
19. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (8), 3009-3066.
20. Mariampillai, B.; Herse, C.; Lautens, M., Intermolecular Heck-type coupling of aryl iodides and allylic acetates. *Org. Lett.* **2005**, *7* (21), 4745-4747.
21. Oliver-Meseguer, J.; Liu, L.; García-García, S.; Canós-Giménez, C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Doménech-Carbó, A.; Concepción, P.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Stabilized Naked Sub-nanometric Cu Clusters within a Polymeric Film Catalyze C-N, C-C, C-O, C-S, and C-P Bond-Forming Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3894-3900.

22. Oliver-Meseguer, J.; Dominguez, I.; Gavara, R.; Domenech-Carbo, A.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., The wet synthesis and quantification of ligand-free sub-nanometric Au clusters in solid matrices. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (6), 1116-1119.
23. Oliver- Meseguer, J.; Dominguez, I.; Gavara, R.; Leyva- Pérez, A.; Corma, A., Disassembling Metal Nanocrystallites into Sub- nanometric Clusters and Low- faceted Nanoparticles for Multisite Catalytic Reactions. *ChemCatChem* **2017**, 9 (8), 1429-1435.
24. Reetz, M. T.; De Vries, J. G., Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading. *Chem. Commun.* **2004**, (14), 1559-1563.
25. De Vries, J. G., A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. *Dalton Trans.* **2006**, (3), 421-429.
26. Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P., Toward the ideal catalyst: from atomic centers to a “cocktail” of catalysts. *Organometallics* **2012**, 31 (5), 1595-1604.
27. Mannathan, S.; Raoufmoghaddam, S.; Reek, J. N.; de Vries, J. G.; Minnaard, A. J., Palladium (II) Acetate Catalyzed Reductive Heck Reaction of Enones; A Practical Approach. *ChemCatChem* **2015**, 7 (23), 3923-3927.
28. Hübner, S.; de Vries, J. G.; Farina, V., Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358 (1), 3-25.
29. Astakhov, A. V.; Khazipov, O. V.; Chernenko, A. Y.; Pasyukov, D. V.; Kashin, A. S.; Gordeev, E. G.; Khrustalev, V. N.; Chernyshev, V. M.; Ananikov, V. P., A New Mode of Operation of Pd-NHC Systems Studied in a Catalytic Mizoroki–Heck Reaction. *Organometallics* **2017**, 36 (10), 1981-1992.
30. Kelkar, A. A., The vinylation of aryl iodides using homogeneous platinum complex catalyst. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (49), 8917-8920.
31. Bhanage, B.; Zhao, F.-G.; Shirai, M.; Arai, M., Comparison of activity and selectivity of various metal-TPPTS complex catalysts in ethylene glycol • toluene biphasic Heck vinylation reactions of iodobenzene. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39 (51), 9509-9512.
32. Wu, Y.; Cai, S.; Wang, D.; He, W.; Li, Y., Syntheses of water-soluble octahedral, truncated octahedral, and cubic Pt–Ni nanocrystals and their structure–activity study in model hydrogenation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (21), 8975-8981.

33. Shen, Z.; Matsuki, Y.; Shimoda, T., Preparation of large thermally stable platinum nanocubes by using solvent-thermal reaction. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (45), 8606-8608.
34. Larsson, P. F.; Correa, A.; Carril, M.; Norrby, P. O.; Bolm, C., Copper-catalyzed cross-couplings with part-per-million catalyst loadings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48 (31), 5691-3.
35. L., B. S.; Carsten, B., On the Role of Metal Contaminants in Catalyses with FeCl₃. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48 (31), 5586-5587.
36. Corma, A.; Juárez, R.; Boronat, M.; Sánchez, F.; Iglesias, M.; García, H., Gold catalyzes the Sonogashira coupling reaction without the requirement of palladium impurities. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (5), 1446-1448.
37. Collins, G.; Schmidt, M.; O'Dwyer, C.; Holmes, J. D.; McGlacken, G. P., The Origin of Shape Sensitivity in Palladium- Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross Coupling Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53 (16), 4142-4145.
38. Mozaffari, S.; Li, W.; Thompson, C.; Ivanov, S.; Seifert, S.; Lee, B.; Kovarik, L.; Karim, A. M., Colloidal nanoparticle size control: experimental and kinetic modeling investigation of the ligand–metal binding role in controlling the nucleation and growth kinetics. *Nanoscale* **2017**, 9 (36), 13772-13785.
39. Carpenter, M. K.; Moylan, T. E.; Kukreja, R. S.; Atwan, M. H.; Tessema, M. M., Solvothermal synthesis of platinum alloy nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (20), 8535-8542.
40. Bezbozhnaya, T.; Litvinenko, S.; Skripnik, S. Y.; Zamashchikov, V., Activation of the CH bond in DMF as a key stage of oxidative addition of aryl iodides to platinum (II) in the system PtCl₄2--DMF. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, 69 (8), 1198-1203.
41. Bezbozhnaya, T.; Litvinenko, S.; Skripnik, S. Y.; Zamashchikov, V., Role of dimethylformamide in generating the active form of platinum for catalyzing the synthesis of diaryls from aryl iodides. *Theor. Exp. Chem.* **1998**, 34 (4), 223-226.
42. Kawasaki, H., Surfactant-free solution-based synthesis of metallic nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application in catalysis and chemo-/biosensing. *Nanotechnol. Rev.* **2013**, 2 (1), 5-25.
43. Keppeler, M.; Roduner, E., Platinum–hydrogen vibrations and low energy electronic excitations of 13-atom Pt nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (48), 26613-26616.

44. Campos, J.; Ortega- Moreno, L.; Conejero, S.; Peloso, R.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Carmona, E., Reactivity of cationic agostic and carbene structures derived from platinum (II) metallacycles. *Chem.--Eur. J.* **2015**, *21* (24), 8883-8896.
45. Tagge, C. D.; Simpson, R. D.; Bergman, R. G.; Hostetler, M. J.; Girolami, G. S.; Nuzzo, R. G., Synthesis of a novel volatile platinum complex for use in cvd and a study of the mechanism of its thermal decomposition in solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (11), 2634-2643.
46. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S., Synthesis and physical properties of a ball-like three-dimensional π -conjugated molecule. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2694.
47. Liberman-Martin, A. L.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D., A remote Lewis acid trigger dramatically accelerates biaryl reductive elimination from a platinum complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (26), 9612-9615.
48. Joost, M.; Zeineddine, A.; Estevez, L.; Mallet- Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D., Facile oxidative addition of aryl iodides to gold (I) by ligand design: bending turns on reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (42), 14654-14657.
49. González- Arellano, C.; Abad, A.; Corma, A.; García, H.; Iglesias, M.; Sanchez, F., Catalysis by Gold (I) and Gold (III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper- Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *119* (9), 1558-1560.
50. Young, G. B.; Whitesides, G. M., Oxidative addition and reductive elimination reactions involving platinum metallacycles. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (18), 5808-5815.
51. Low, J.; Goddard III, W. A., Theoretical studies of oxidative addition and reductive elimination. 3. C-H and C-C reductive coupling from palladium and platinum bis (phosphine) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115-6128.
52. Müller, C.; Iverson, C. N.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D., Carbon-carbon bond activation in Pt (0)- diphenylacetylene complexes bearing chelating P, N-and P, P-ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (39), 9718-9719.
53. Amatore, C.; Pfluger, F., Mechanism of oxidative addition of palladium (0) with aromatic iodides in toluene, monitored at ultramicroelectrodes. *Organometallics* **1990**, *9* (8), 2276-2282.

54. Strieter, E. R.; Bhayana, B.; Buchwald, S. L., Mechanistic studies on the copper-catalyzed N-arylation of amides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (1), 78-88.
55. Braunstein, P.; Knorr, M.; Stährfeldt, T., Heterobimetallic templates for Carbon–Carbon bond formation by migratory insertion reactions involving CO, isonitriles or olefins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, (17), 1913-1914.
56. Li, S.; Zhao, X.; Xu, X.; Gao, Y.; Zhang, Z., Stacking principle and magic sizes of transition metal nanoclusters based on generalized Wulff construction. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (11), 115501.
57. Gruene, P.; Fielicke, A.; Meijer, G.; Rayner, D. M., The adsorption of CO on group 10 (Ni, Pd, Pt) transition-metal clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (40), 6144-6149.
58. Leyva-Pérez, A.; Corma, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 614.
59. Xu, C.-Q.; Xing, D.-H.; Xiao, H.; Li, J., Manipulating Stabilities and Catalytic Properties of Trinuclear Metal Clusters through Tuning the Chemical Bonding: H₂ Adsorption and Activation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (20), 10992-11001.
60. Kanuru, V. K.; Kyriakou, G.; Beaumont, S. K.; Papageorgiou, A. C.; Watson, D. J.; Lambert, R. M., Sonogashira coupling on an extended gold surface in vacuo: reaction of phenylacetylene with iodobenzene on Au (111). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (23), 8081-8086.
61. Boronat, M.; Corma, A., Molecular approaches to catalysis. *J. Catal.* **2011**, *284* (2), 138-147.
62. Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Theoretical and Experimental Insights into the Origin of the Catalytic Activity of Subnanometric Gold Clusters: Attempts to Predict Reactivity with Clusters and Nanoparticles of Gold. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (3), 834-844.
63. Hill, R. H.; Puddephatt, R. J., Mechanism and energetics of the ligand-induced reductive elimination of hydrogen from a binuclear platinum hydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (18), 5797-5804.
64. Frasco, D. A.; Mukherjee, S.; Sommer, R. D.; Perry, C. M.; Lambic, N. S.; Abboud, K. A.; Jakubikova, E.; Ison, E. A., Nondirected C–H Activation of Arenes with Cp* Ir (III) Acetate Complexes: An Experimental and Computational Study. *Organometallics* **2016**, *35* (15), 2435-2445.

Capítulo 6. Dímeros de Pt⁰ en un MOF como catalizador para formación de cianuro, hidrogenación de olefinas y metanación de CO₂

6.1	Introducción.....	201
6.2	Síntesis y caracterización del catalizador.....	203
6.3	Actividad catalítica.....	213
6.3.1	Formación de cianuros.....	213
6.3.2.	Metanación de CO ₂	220
6.3.3	Hidrogenación de olefinas.....	221
6.4	Conclusiones.....	224
6.5	Referencias.....	225

6.1 Introducción.

Como se ha mencionado anteriormente en el capítulo de introducción, la síntesis de clústeres metálicos dentro de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) es muy atractiva, ya que permite la formación de clústeres en grandes cantidades y con una distribución estrecha de tamaños dentro de su estructura. Además, el propio MOF es un material microporoso con canales regulares y bien definidos, que exhibe interacciones *host-guest*¹ similares a las enzimas y tiene también efectos de confinamiento. Recientemente se ha publicado cómo algunos MOFs dirigen la síntesis de clústeres de Pd⁺¹₄ que no serían formados de otra manera.² En este capítulo se presenta la síntesis de clústeres de Pt⁰₂ dentro de otro MOF.

Los MOFs son especies sólidas cristalinas que permiten obtener información sobre la naturaleza de las especies confinadas en su interior mediante difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD),^{2,3} en combinación con otras técnicas de caracterización más habituales para especies metálicas soportadas sobre materiales sólidos como son la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier empleando CO como molécula sonda (FTIR-CO) o la microscopía electrónica de transmisión de aberración corregida (AC-STEM). Todas estas técnicas nos dan una información precisa sobre las especies formadas en el interior del MOF.^{2,4} A pesar de que existen algunos ejemplos de MOFs que contienen pequeños clústeres metálicos de 1-3 nm,⁵⁻⁸ en general, es difícil encontrar MOFs con especies metálicas subnanométricas, y en este sentido, ha sido publicado recientemente por nuestro grupo la síntesis de clústeres de Pd⁺¹₄ dentro de un MOF aniónico.²

Con el desarrollo de esta técnica de síntesis de clústeres metálicos ultrapequeños y teniendo en cuenta la capacidad bien conocida de los MOFs para adsorber moléculas gaseosas,¹ podría ocurrir que una gran variedad de reacciones de interés industrial⁹ que requieren la activación de pequeñas moléculas de gas podrían ser llevadas a cabo de una manera más eficiente, económica y segura con estos nuevos catalizadores sólidos metálicos. Por ejemplo, el ácido cianhídrico (HCN) es una molécula muy versátil que se produce a escala de multitoneladas a nivel mundial por el proceso Andrussow.¹⁰ Este proceso consiste en la reacción endotérmica entre metano (CH₄) o el monóxido de carbono (CO) con amoníaco (NH₃) a temperaturas superiores a 500 °C, en reactores reforzados y con catalizadores *gauze* de platino-rodio.¹¹⁻¹² Los rendimientos obtenidos son inferiores al 10% y la selectividad es baja. Un catalizador que pueda mejorar la eficiencia energética y el rendimiento en la producción de HCN no solo disminuiría el precio y mitigaría los problemas de seguridad del proceso de producción de HCN, sino que también evitaría el transporte costoso y peligroso de esta sustancia, permitiendo su producción *in situ* y uso directo.

Otro ejemplo paradigmático es la hidrogenación total a baja temperatura de CO₂ (T <200 °C) para generar H₂O y CH₄.¹³⁻¹⁴ La llamada reacción de Sabatier es de alto interés industrial, ya que permite convertir el CO₂, gas de efecto invernadero producido por la quema de combustibles fósiles proveniente de la actividad humana, a CH₄, para su reutilización. De esta manera, se transforma un producto químico inerte y sin aplicación (CO₂) en uno útil (CH₄), con agua como único subproducto. Esta reacción genera grandes cantidades de *coke* a temperaturas altas, por lo que la disminución de la temperatura de reacción podría llevar a una mejor selectividad a CH₄.

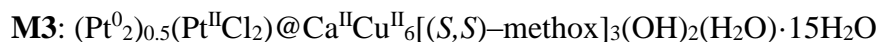
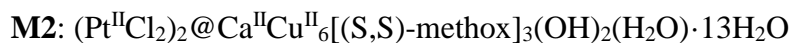
La hidrogenación de olefinas también es una reacción química con gran aplicación industrial, por ejemplo en la industria alimentaria para la producción de margarinas a partir de aceites vegetales insaturados.¹⁵ La hidrogenación de etileno, en particular, ha sido objeto de numerosas investigaciones como reacción modelo para la hidrogenación de olefinas. Los catalizadores metálicos habituales para estas reacciones de hidrogenación están basados en Ni, Pd y Pt, soportados en un sólido.

Para llevar a cabo estas tres reacciones mencionadas, se prepararán y caracterizarán clústeres de Pt⁰₂ dentro de los canales funcionalizados de un MOF, decorado con grupos tioéter para fijar los clústeres, lo que supone una ruta alternativa a los MOFs aniónicos, y considerando la innumerable cantidad de estructuras MOF que pueden ser funcionalizadas *post* sintéticamente para incluir centros por reconocimiento y coordinación, da cierta relevancia a este procedimiento. Veremos a continuación cómo este material cataliza la producción de NH₄CN a temperatura ambiente, tras la activación del CO y del NH₃; la metanación del CO₂; y la hidrogenación de etileno y pequeñas olefinas (≤C₆) a bajas temperaturas, mostrando la alta actividad catalítica intrínseca de los clústeres Pt⁰₂ para una variedad de reacciones de interés industrial en fase gas.¹⁶

6.2 Síntesis y caracterización del catalizador.

La figura 6.1 muestra esquemáticamente la síntesis de Pt⁰₂@MOF en 3 pasos. En primer lugar, se preparó un MOF tridimensional robusto y estable

al agua (Figura 6.1a),¹⁷⁻¹⁸ conteniendo poros decorados con cadenas tioalquilo que son capaces de interaccionar fuerte y selectivamente con iones metálicos blandos. Posteriormente, se incorporaron cationes Pt²⁺ por anclaje de la sal K₂[PtCl₄] a los átomos de azufre de la red de coordinación de **M1**, generando el compuesto híbrido **M2** (Figura 6.1b). Finalmente, las unidades de Pt⁰₂ se obtuvieron al reducir **M2** con NaBH₄, para dar lugar al material reducido **M3** (Figura 6.1c). Los residuos de metionina estequiométricos con azufre, junto con el confinamiento que provee la estructura porosa permite el control en el tamaño de las especies de Pt y su distribución homogénea a lo largo de los canales. Las fórmulas empíricas de los materiales **M1-M3** son las siguientes:



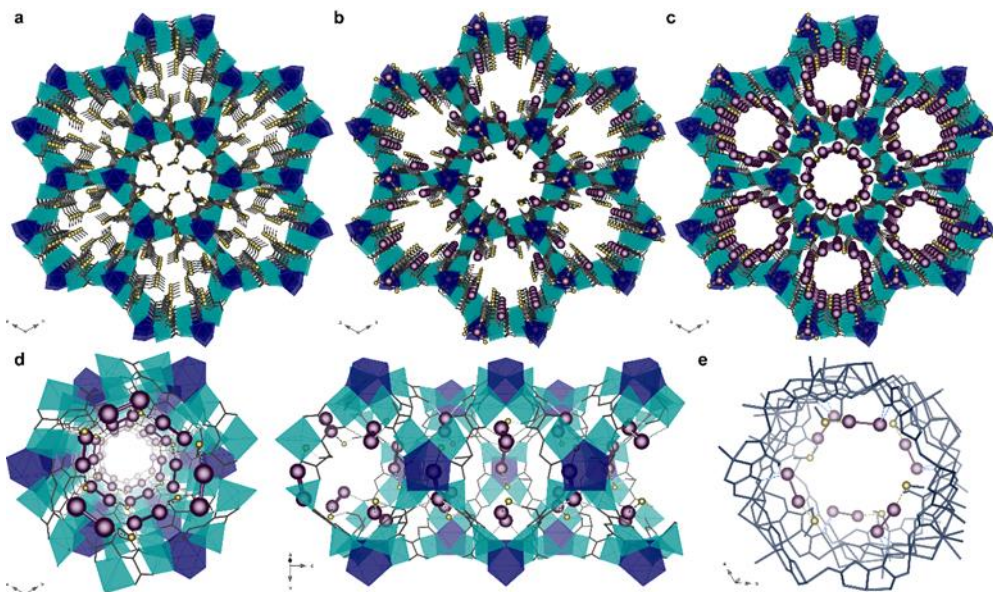


Figura 6.1. Estructura cristalina de los MOFs **M1** (a) **M2** (b) y **M3** (c). **d.** Vista en perspectiva, en detalle del canal de **M3** en los planos *ab* (arriba) y *bc* (abajo). Los átomos de cobre y calcio de la estructura están representados por poliedros cian y azules respectivamente, mientras que los ligandos orgánicos se representan como barras grises. Esferas amarillas y moradas representan los átomos de S y Pt respectivamente. Las líneas discontinuas representan las interacciones Pt...S. **e** Fragmento de un canal de **M3** enfatizando las interacciones con la estructura. Las interacciones Pt...S y Pt...O están representadas por líneas amarillas y azules, respectivamente.

La naturaleza química de las unidades Pt₂⁰ en **M3** se estableció combinando SC-XRD bajo radiación sincrotrón (Figura 6.1) y AC-STEM (Figura 6.2), lo que permitió una toma de imágenes de los clústeres a nivel atómico. La estructura y el estado de oxidación del Pt se confirmaron empleando técnicas de espectroscopia de masas de plasma de acoplamiento

inductivo (ICP-MS), análisis elemental, difracción de rayos-X de polvo (PXRD) y análisis termogravimétrico (TGA) en combinación con XPS y espectroscopía FT-IR-CO. También se emplearon métodos computacionales (cálculos DFT).

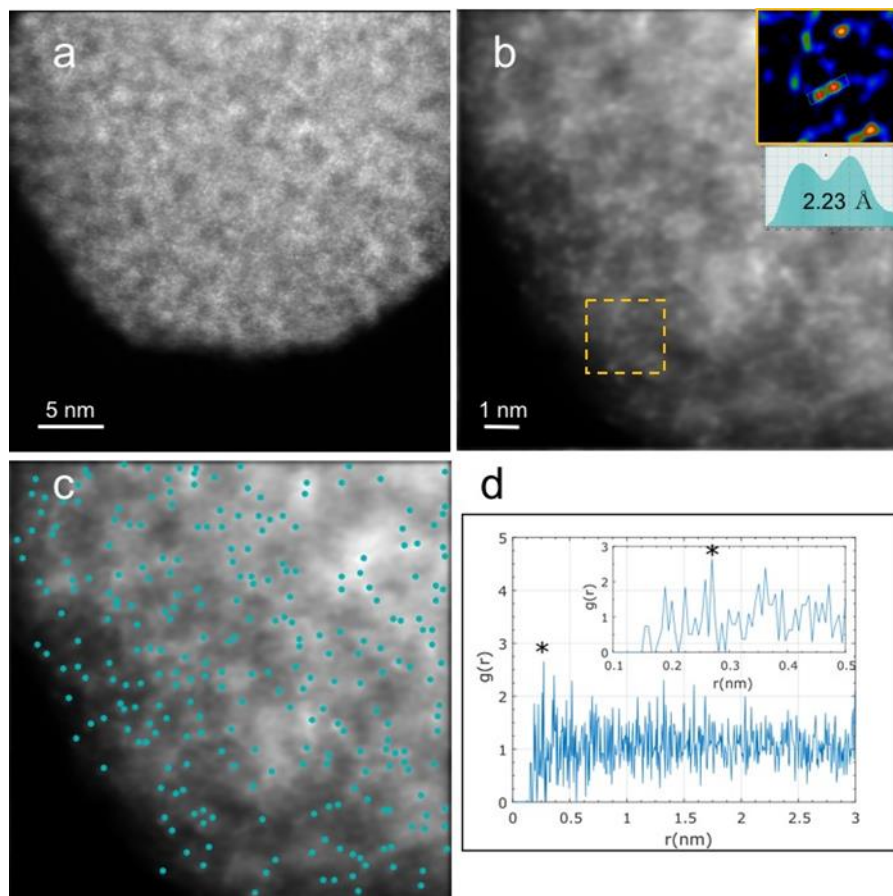


Figura 6.2. Análisis AC–HAADF–STEM de M3. a) Estructura cristalina porosa del MOF. b) Imagen AC–HAADF–STEM tras eliminar el ruido. El recuadro en b) corresponde al área cuadrada y muestra la imagen tras sustraer el fondo y el color (con el perfil de intensidad del dímero de Pt debajo). c) Imagen AC–HAADF–STEM con las coordenadas x-y (puntos verdes) obtenidas tras el apareamiento del modelo. d) La función de correlación del par a partir de la imagen procesada. El asterisco indica la posición de la distancia Pt-Pt con mayor probabilidad a 0.283 nm.

Las estructuras cristalinas de **M2** y **M3** son isomorfas y cristalizan en el grupo espacial quiral P6₃, al igual que el precursor **M1**. Exhiben una estructura quiral tridimensional de panal de abeja. Las redes de Ca²⁺-Cu²⁺ forman canales hexagonales, donde las cadenas tioalquilo altamente flexibles del derivado del aminoácido metionina permanecen confinadas y adoptan distintas conformaciones dependiendo de la naturaleza de los “huéspedes”; Pt²⁺ en **M2** (Figura 6.3a) o Pt²⁺ y Pt⁰₂ en **M3** (Figura 6.3b). Los valores de las distancias de enlace Pt²⁺-S encontrados [2.46(5) y 2.34(3) Å para **M2** y 2.25(3)-2.41(3) Å para **M3**] son similares a los valores típicos descritos en la literatura.¹⁹⁻²⁰ Por otro lado, la distancia de enlace Pt⁰-S es de 2.30(4) Å (**M3**). Cada ion de Pt²⁺ se encuentra rodeado, como cabe esperar, por átomos cloruro [Pt-Cl = 2.52(4) Å en **M2** y 2.42(4)/2.48(4) Å en **M3**]. Las distintas conformaciones que pueden adoptar los brazos tioalquilo del MOF evidencian la flexibilidad intrínseca de la cadena, exhibiendo una conformación distendida dentro de los poros, uniéndose a una fracción de las moléculas huésped y forzando a la otra, en una conformación extremadamente doblada, a unirse al 50% de los iones Pt²⁺ totales en sitios intersticiales difícilmente accesibles. La conformación observada en **M2** (figura 6.3a) también se adopta, casi sin modificación alguna en **M3** (Figura 6.3b), donde se observan los dímeros de Pt⁰₂ a una distancia Pt-Pt de 2.49(6) Å. Esta es la primera evidencia cristalográfica de dímeros Pt⁰₂, siendo la única distancia Pt⁰-Pt⁰ medida hasta la fecha. Además de las cadenas tioéter, la formación de dímeros de platino está favorecida por interacciones débiles con funcionalidades oxamato de la red estructural a distancias Pt...O de 2.79(1) y 2.80(1).

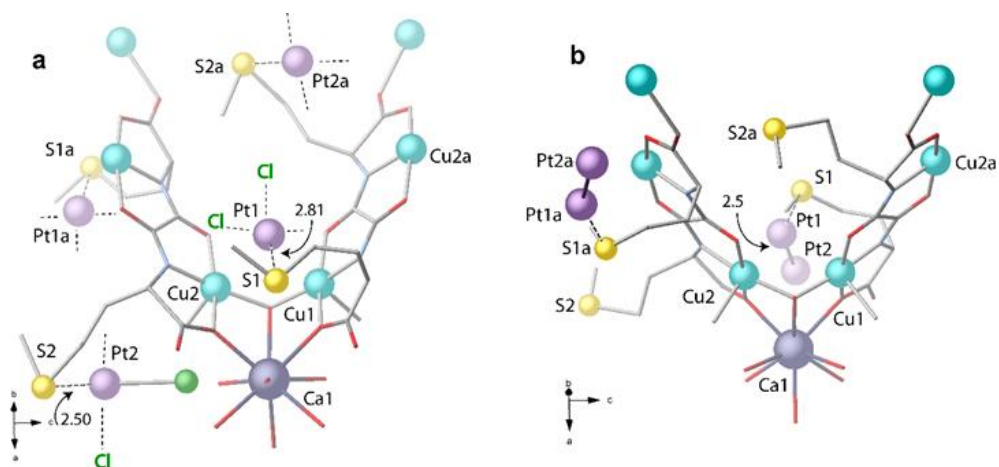


Figura 6.3. Interacciones de las especies de Pt²⁺ y Pt₂ con los residuos de metionina en la estructura cristalina de a) **M2** y b) **M3** evidenciando la alta flexibilidad de los brazos, que adquieren distintas conformaciones dependiendo del entorno químico. Código de colores: Cu, Ca, S y Pt bolas cian, azules, amarillas y moradas. C, N y O barras grises, azules y rojas respectivamente. Las líneas discontinuas representan las interacciones Pt...S.

La figura 6.2 muestra las imágenes AC-STEM de **M3** con *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) acoplada con el mapa químico elemental por X-EDS. Estas imágenes permiten una visualización directa de los átomos de Pt homogéneamente distribuidos (cationes de Pt²⁺ localizados en sitios intersticiales) y dímeros de Pt₂ (Figura 6.2c) en la estructura cristalina, y está de acuerdo con las medidas SC-XRD. Para la medida de distancias Pt-Pt se aplicó una combinación de técnicas avanzadas de procesamiento de imagen junto con el filtrado de longitudes de onda y la sustracción del fondo, seguido de un análisis de correlación de pares. Esto da una función de correlación de par $g(r)$ (Figura 6.2b-d), que da información

acerca de la probabilidad de encontrar el centro de un átomo a una distancia dada del centro de otro. Aplicando este análisis a un largo número de imágenes experimentales, se obtienen resultados que proporcionan una distancia media Pt-Pt de 0.262 nm, en concordancia con las distancias obtenidas por SC-XRD.

El espectro XPS deconvolucionado del compuesto **M2** (Figura 6.4a) muestra un doblete típico Pt 4f_{7/2} para el Pt²⁺ a 73.8 y 76.2 eV, mientras que **M3** (Figura 6.4b), muestra dos picos adicionales a 72.1 y 75.6 eV, que corresponden a Pt⁰. El incremento progresivo del último a expensas del primero cuando se emplean cantidades crecientes de agente reductor, hasta un 50%, está de acuerdo con la reducción esperada de los átomos de Pt²⁺ accesibles cuando se tratan con aniones BH₄⁻ solvatados en disolución. La espectroscopia FTIR-CO a baja temperatura de **M2** (Figura 6.5a) muestra tres señales a 2154, 2136 y 2104 cm⁻¹ que pueden ser asignadas a CO libre, CO coordinado a átomos de Pt²⁺ en los poros y CO coordinado a Pt²⁺ en las posiciones intersticiales, respectivamente.²¹ **M3** (Figura 6.5b) presenta una disminución significativa de la señal a 2136 cm⁻¹, correspondiente al Pt²⁺ en los poros, y la aparición de una nueva señal a ~1900 cm⁻¹, que puede ser asignada al CO coordinado a átomos de Pt(0),²² mientras que la señal a 2104 cm⁻¹ permanece inalterable. Estos resultados apoyan que solo una fracción de los átomos de Pt²⁺ en **M2**, probablemente los más accesibles, se reducen con BH₄⁻, mientras que los átomos intersticiales inaccesibles permanecen inalterados durante el proceso.

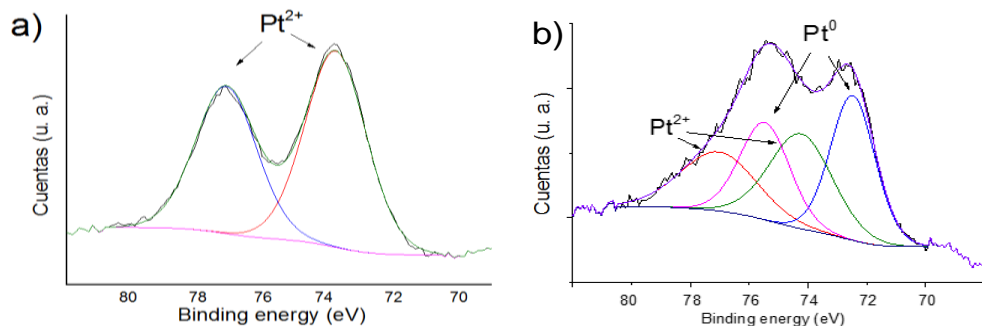


Figura 6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de **M2** (a) y **M3** (b).

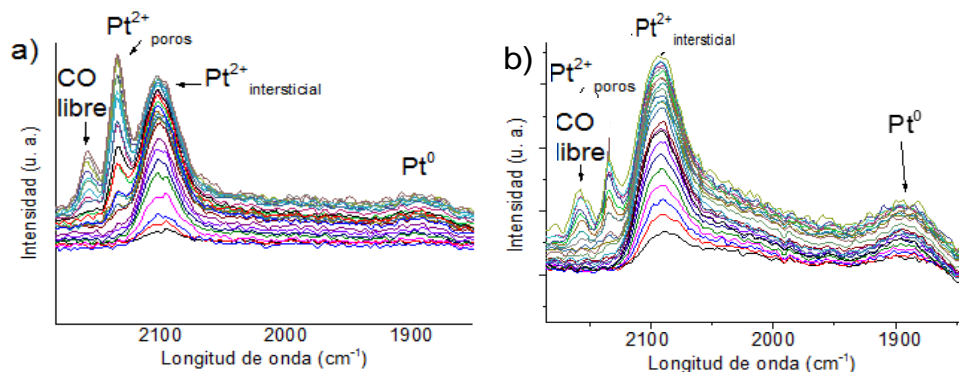


Figura 6.5. Espectroscopía FTIR empleando CO adsorbido como molécula sonda en pasos de 0.2-20 mbar, a baja temperatura (-175 °C) en **M2** (a) y **M3** (b). Las muestras fueron evacuadas antes de comenzar la adsorción a 298 K a vacío (10⁻⁶ mbar).

La presencia de centros de Pt²⁺ y Pt⁰ en **M3** se confirma en el espectro de absorción UV-vis por reflectancia difusa (Figura 6.6a). La comparación cuidadosa del espectro de **M1** y **M3** (Figura 6.6b) revela que la segunda

exhibe una banda de absorción significativamente mayor entre 300 y 400 nm. De acuerdo con la bibliografía,²³ tanto los clústeres de Pt como los complejos de Pt²⁺ con ligandos tioéter absorben luz en esta región. El compuesto **M3** no emite en la región UV-vis posiblemente porque la fotoluminiscencia que podría venir de los clústeres de platino²³ y complejos de Pt²⁺²⁴ es desactivada por los iones Cu de la estructura del MOF, con transiciones *d-d* entre 600 y 900 nm en el espectro de **M1** y **M3** (Figura 6.6b). Medidas de difracción de rayos-X de polvo (PXRD) de **M2** y **M3**, confirman la pureza de las muestras (siendo isoestructurales con los monocristales seleccionados para SC-XRD), y que la estructura del MOF **M1** no cambia con el tratamiento para formar **M2** y **M3**. Tampoco se observan picos correspondientes a nanopartículas de Pt o de óxidos de Pt en las estructuras cristalinas de los patrones de XRD de **M3**, lo que es consistente con los resultados de la caracterización presentados anteriormente, indicando que el proceso de reducción no genera NPs de Pt.

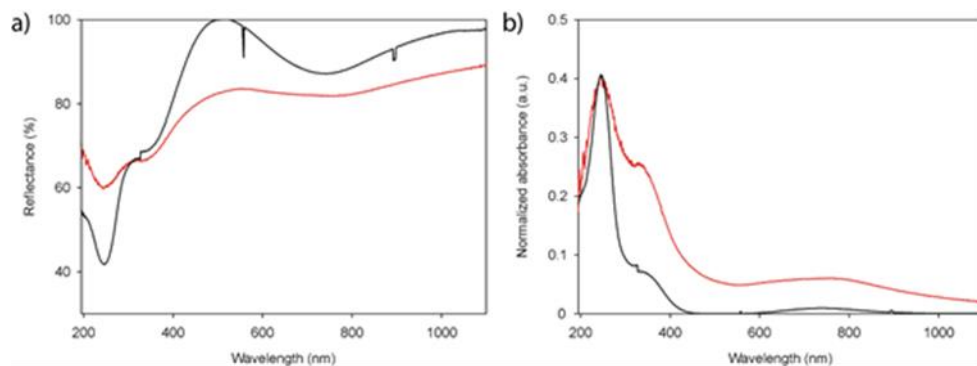


Figura 6.6. a) Espectro UV-vis de reflectancia difusa del MOF **M1** (línea negra) y de **M3** (línea roja). b) Espectro de absorción UV-vis del MOF **M1** (línea negra) y de **M3** (línea roja) obtenidos a partir de medidas de reflectancia difusa a través de la transformación de Kubelka-Munk. Espectro normalizado con la banda de absorción con $\lambda_{\text{max}} = 245$ nm.

6.3 Actividad catalítica.

Debido al pequeño tamaño de los canales de Pt⁰@MOF, se estudiaron reacciones en fase gas con moléculas pequeñas, que puedan penetrar en la estructura para acceder a los centros activos. En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos en las reacciones de formación de cianuro, la metanación de CO₂ y la hidrogenación de olefinas ligeras.

6.3.1 Formación de cianuros.

La figura 6.7 muestra los resultados de la reacción de formación de NH₄CN a partir de CO y NH₃ catalizada por los MOFs con platino **M2** y **M3**, entre otros. Los MOFs de platino fueron los únicos que mostraron alguna actividad catalítica entre los 20 catalizadores de Pt probados incluyendo sales, complejos y nanopartículas soportadas. La actividad inicial de **M3** es muy elevada, $TOF_0 = 1260 \text{ h}^{-1}$, mientras que el TON total para **M3** fue 56, el doble que para **M2**. Experimentos cinéticos (Figura 6.7b) muestran que la reacción catalizada por **M3** comienza muy rápidamente sin ningún periodo de inducción, pero la velocidad de reacción disminuye apreciablemente al poco tiempo. Por el contrario, **M2** presenta tiempo de inducción. Si suponemos que las especies Pt⁰ son las catalíticamente activas, como parecen indicar los experimentos con el catalizador **M3**, el tiempo de inducción observado con el catalizador **M2** podría deberse al tiempo requerido para reducir el Pt²⁺ a Pt⁰, reducción que puede producir el CO.²⁵

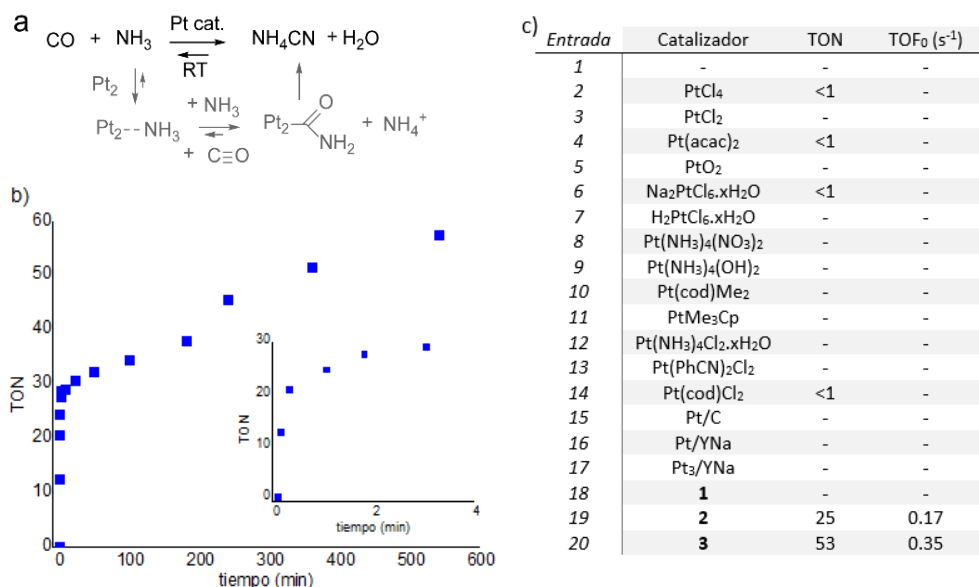


Figura 6.7. a) Síntesis de NH₄CN a temperatura ambiente a partir de CO y NH₃ mostrando los posibles intermedios en el mecanismo de la reacción. b) Cinética de la reacción, el recuadro muestra el avance de la reacción a tiempos iniciales. c) Tabla que contiene los resultados de actividad (TON y TOF) de distintos catalizadores de platino probados en las condiciones de reacción. Condiciones de reacción: CO (4 bar, 1.5 mmol), NH₃ (2 bar, 0.75 mmol) y 0.0075 mmol Pt.

El estudio de las especies intermedias de la reacción se realizó mediante resonancia magnética nuclear de ángulo mágico con polarización cruzada de ¹³C y ¹⁵N *in situ* (CP/MAS-NMR). Los experimentos se llevaron a cabo con 0.5 y 1 ml de reactivos isotópicamente marcados: ¹³CO y ¹⁵NH₃, que se adsorbieron sobre **M3** a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los resultados (Figura 6.8) muestran la desaparición progresiva de ¹³CO y ¹⁵NH₃, con la aparición de dos nuevos picos a 165 (¹³CO) y -255 (¹⁵N) ppms, que pueden asignarse a especies adsorbidas tipo amida y oxima.²⁶ Estos

resultados concuerdan con la formación del intermedio Pt-amida propuesto en la figura 6.7a, que por deshidratación formaría directamente NH₄CN en exceso de NH₃. Por tanto, se puede decir que **M3** tiene una actividad intrínseca extraordinaria para la formación de NH₄CN ($\Delta H_{298} = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$), evitando la reacción endotérmica de formación directa de HCN ($\Delta H_{298} = +12 \text{ kcal mol}^{-1}$).²⁷

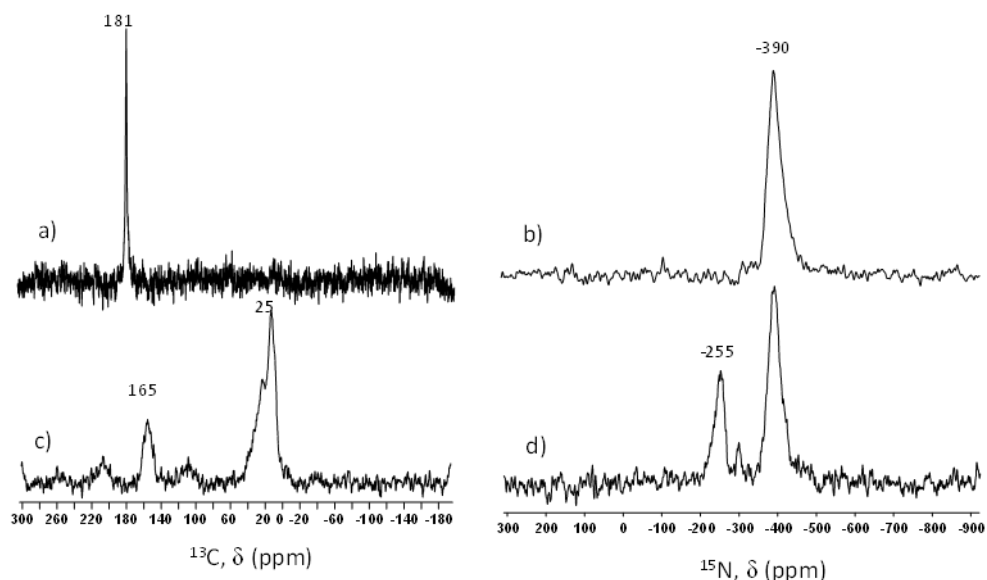


Figura 6.8. Experimentos *in situ* de ¹⁵N y ¹³C CP/MAS-NMR de la reacción con **M3**. a) Espectro ¹³C MAS-NMR de **M3** tras la adsorción de ¹³CO, b) espectro ¹⁵N CP MAS de **M3** tras la adsorción de ¹⁵NH₃, espectros c) ¹³C CP MAS y d) ¹⁵N CP MAS de **M3** tras la adsorción de ¹³CO + ¹⁵NH₃ (CO/NH₃ = 0.5). Las señales del tioeter a 25 ppm son visibles en el espectro de ¹³C tras un largo periodo de acumulación.

La isoterma de adsorción de amoníaco a temperatura ambiente (Figura 6.9) muestra la gran capacidad del MOF primigenio **M1** para adsorber NH₃, incorporando aproximadamente un 25% de su masa, lo que se acerca al valor máximo de adsorción descrito en la literatura para cualquier sólido, incluyendo otros MOFs (20 wt%),²⁸ polímeros orgánicos porosos densamente funcionalizados con grupos ácidos de Brønsted (30%)²⁹ y derivados del azul de Prusia (35 wt%).³⁰ Esta característica se mantiene en **M3** (25 wt%), lo que probablemente ayuda a la elevada reactividad para la reacción de formación de cianuro. Experimentos de desorción a temperatura programada de NH₃ de **M1** y **M3**, acoplado a espectrometría de masas (TPD-MS), muestran que el amoníaco se desorbe inalterado a temperaturas menores a 120 °C, tras la saturación de las muestras a presión atmosférica y temperatura ambiente. El experimento de ¹⁵N CP/MAS–NMR de **M3** tras adsorber amoníaco marcado (¹⁵NH₃, 0.2 mmol·g⁻¹, 0.25 equivalentes respecto al Pt) a baja presión y -196 °C, también confirma la incorporación del amoníaco a la estructura del MOF.³¹

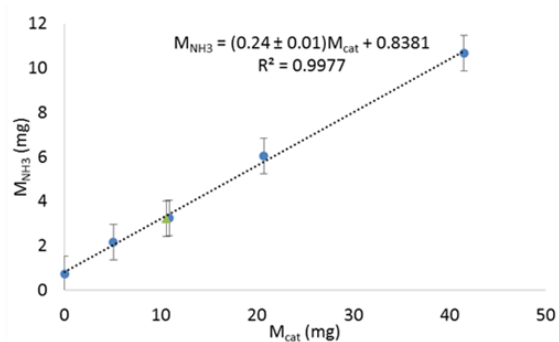


Figura 6.9. Isotherma de adsorción de amoníaco a 298 K para los compuestos **M1** (círculos azules) y **M3** (triángulo verde). Los resultados mostrados son la media entre medidas manométricas y por pesada. Las barras de error indican el error experimental calculado para la medida de masa de amoníaco adsorbido (± 1 mg).

La elevada capacidad de adsorción de la estructura del MOF junto con la presencia de sitios activos de Pt en **M3** no solo favorece la reacción, sino que incrementa la concentración parcial de [NH₃] en estos, desplazando el equilibrio hacia la formación de NH₄CN, en lugar de HCN. Experimentos cinéticos a distintas presiones parciales de CO y NH₃, manteniendo constante una presión total de 6 bares con N₂, muestran que la velocidad inicial de la reacción solo depende de la P_{NH₃} y no de P_{CO}, lo que implica que los sitios de Pt₂ se saturan rápidamente con CO y que la reacción con NH₃ en los sitios catalíticos de Pt⁰₂, para formar el intermedio amida, es el paso determinante de la reacción (rds).

Los espectros de FT-IR tras desorber el CO y el NH₃ adsorbidos (Figura 6.10) del catalizador *post mortem* tras su total desactivación, muestran claramente la presencia de dos especies cianuro diferentes en la superficie de **M3**, que se pueden asignar a NH₄CN y a especies P⁰t₂-CN, a

2208 y 2014 cm⁻¹. Esto ciertamente explicaría la disminución abrupta en la actividad del catalizador durante la reacción, como se ha visto en la figura 6.7b, ya que el CN⁻ coordina irreversiblemente los centros catalíticos de Pt. Otro problema es la rápida polimerización del NH₄CN a distintos compuestos catalizada por el propio amoniac.³² Esta formación de polímeros se cree que tuvo gran relevancia en la química prebiótica, y en nuestro proceso parece no ocurrir debido a la rápida desactivación del catalizador.³³⁻³⁶

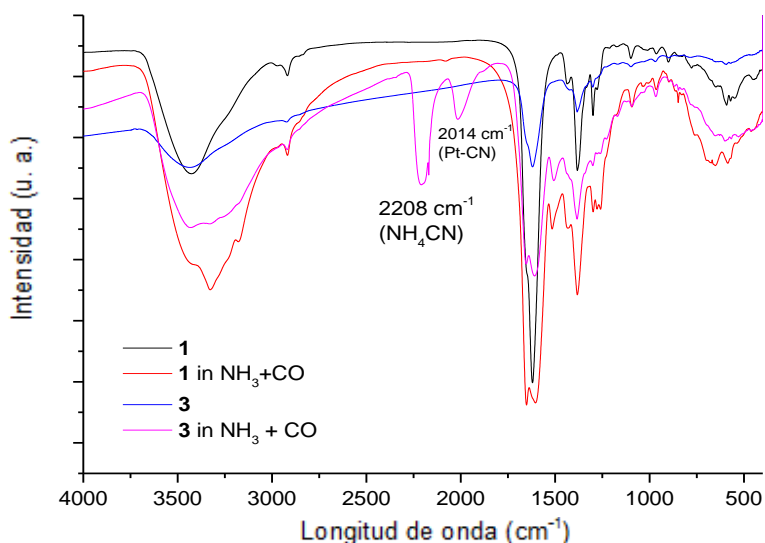


Figura 6.10. Espectro FT-IR de los MOFs **M1** y **M3** antes y después de su uso en reacción, tras 24 horas bajo vacío para eliminar los restos de CO y NH₃ adsorbidos sobre el catalizador.

6.3.2. Metanación de CO₂.

La figura 6.11 muestra los resultados de la hidrogenación completa de CO₂ a metano (reacción de Sabatier) a baja temperatura (<150 °C) catalizada por los MOFs **M2-M3** y también por catalizadores de referencia.¹³ Como se puede observar, el catalizador **M3** supera al resto de materiales probados bajo las mismas condiciones de reacción, incluyendo el catalizador industrial Ru-Al₂O₃. La poca actividad de **M2** descarta los átomos de Pt²⁺ como sitios activos e indica que los clústeres Pt⁰₂ son las especies activas para la reacción de hidrogenación. La energía de activación calculada (E_a) para **M3** (35 KJ·mol⁻¹) es mucho menor que para los catalizadores comerciales (E_a ≈ 65 KJ·mol⁻¹) (Tabla 6.1), por lo que la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas más bajas con el catalizador **M3** que con otros catalizadores descritos hasta la fecha.

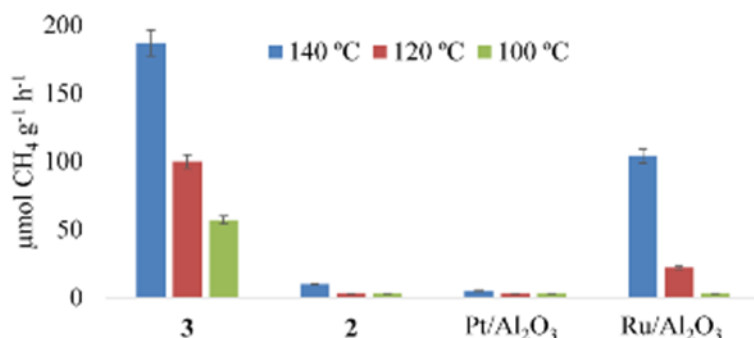


Figura 6.11. Metanación de CO₂ con catalizadores de Pt y Ru a distintas temperaturas. Condiciones de reacción: 7 ml CO₂ (1 atm, 0.28 mmol), 7 ml H₂ (4 atm, 1.12 mmol), MOF **M2** y **M3** (8 wt%, 20 mg, 0.008 mmol metal) o M/Al₂O₃ (5 wt%, 32 mg, 0.008 mmol metal), 7 ml N₂ (patrón interno, 1 atm, 0.28 mmol), 100–140 °C, 6 horas.

Tabla 6.1. Catalizadores de referencia para la reacción de metanación de CO₂, condiciones habituales de trabajo y energía de activación (E_a) comparado con **M3**.

CATALIZADOR	TEMPERATURA	PRESIÓN	E _A (KJ/MOL)
NI 58%	275-325 °C	7-17 bar	61
RU/AL ₂ O ₃ 10WT%	200-300 °C	1 bar	66
RU/AL ₂ O ₃ 0.5WT%	200-400 °C	1 bar	68
M3	100-140 °C	4 bar	35

6.3.3 Hidrogenación de olefinas.

La figura 6.12 muestra que **M3** cataliza de manera eficaz la hidrogenación de etileno en condiciones de reacción similares a las industriales, en flujo con un reactor de lecho fijo, a 60 °C y con un TOF constante cercano a 500 h⁻¹. La energía de activación calculada para el proceso es comparable a la obtenida para los catalizadores industriales de Pd ($E_a \approx 32$ KJ mol⁻¹).³⁷ Otras olefinas ligeras (<C6) como propileno, 1,3-butadieno y 1-hexeno entre otras (Tabla 6.2) reaccionan de manera eficiente en condiciones similares de reacción.

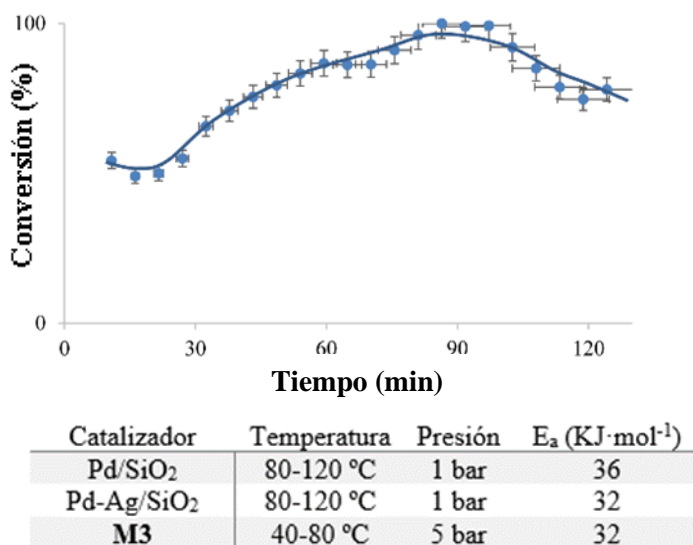


Figura 6.12. Hidrogenación de etileno en reactor de lecho fijo catalizado por **M3**. Condiciones de reacción: 2 ml/min C₂H₄, 6 ml/min H₂, 1 bar, 60 °C, 50 mg **M3** (0.010 mmol Pt). La tabla incluye los valores de energía de activación para catalizadores de referencia de la literatura y para el catalizador **M3**.

Tabla 6.2. Hidrogenación de olefinas ligeras ($\leq C6$). Condiciones de reacción: 5 mg de **M3** (0.002 mmol Pt), 0.5 o 1 mmol de olefina e H₂ (4 bar, 1.6 mmol). ^a Distribución de los productos (butano:2-buteno = 1.5:1.0). ^b Distribución de los productos (isopentano:2-metil-2-buteno = 2.7:1.0). ^c Tras una hora de reacción se observó el producto de isomerización (*Z*)-3-hexeno por GC-MS y ¹H NMR.

<i>Olefina</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>TON</i>
<i>Etileno</i>	60	9	460
	50	9	430
	40	22	230
<i>Propileno</i>	60	16	425
<i>Butadieno</i>	60	20	410 ^a
<i>Isopreno</i>	60	16	203 ^b
<i>1-Penteno</i>	60	8	250
<i>1-Hexeno</i>	60	8	250
<i>(E)-3-Hexeno</i>	60	20	245 ^c

La disociación del H₂ en el Pt₂⁰ puede ocurrir de dos maneras: 1) por ruptura del enlace hidrógeno-hidrógeno asistida por el enlace metal-metal, como ocurre en superficies metálicas extensas, para formar una especie intermedia H–Pt–Pt–H, o bien 2) por ruptura del H₂ en un único átomo de Pt, para dar un intermedio Pt–Pt(H)H. Mientras que el primer intermedio explicaría satisfactoriamente la fácil hidrogenación del CO₂ y olefinas por ataque del hidruro, el intermedio 2) no debería ser del todo descartado, ya

que puede ser formado previamente y evolucionar a la especie H–Pt–Pt–H. De hecho, cálculos computacionales sugieren que la disociación del hidrógeno con especies ideales de Pt₂ está favorecido energéticamente en un átomo de Pt pero no en dos.³⁸ Si esto es así, mecanismos del tipo Langmuir-Hinselwood donde ambos reactivos H₂ y CO₂ u olefinas son activados sucesivamente en el Pt₂ de **M3** también serían posibles, siempre que el segundo reactivo entre una vez esté formado el intermedio Pt–Pt(H)H. Por otro lado, cuando el compuesto isoméricamente puro (*E*)-3-hexeno se sometió a las condiciones de reacción con el catalizador **M3**, se encontró en el análisis el producto de la isomerización (*Z*)-3-hexeno, lo que confirma el mecanismo tipo Langmuir-Hinselwood que opera en la reacción.

La muestra tras la reacción de hidrogenación de etileno en flujo durante 4 horas a 60 °C se comparó con los catalizadores frescos por PXRD y por microscopía electrónica, y no se observaron indicios de aglomeración de las especies. Por tanto, se puede concluir que el catalizador **M3**, y más concretamente las especies de Pt diatómicas, son capaces de disociar el hidrógeno y catalizar la hidrogenación de alquenos a temperatura más baja (60 °C) que los actuales procesos industriales (200-400 °C para el etileno).³⁷

6.4 Conclusiones.

En este capítulo se ha descrito la síntesis química a escala de multi-gramo de clústeres subnanométricos dinucleares de Pt₂ al 4% en masa en un MOF. La caracterización de estos catalizadores se ha llevado a cabo empleando una gran variedad de técnicas, entre las que se encuentra la cristalografía de rayos X de monocristal (SC-XRD), que determina sin

ambigüedad la estructura del clúster dentro de la estructura del MOF. Las especies Pt⁰₂ son inusuales y catalíticamente muy activas, permitiendo la síntesis de NH₄CN a temperatura ambiente, la hidrogenación de CO₂ a baja temperatura (140 °C) y la hidrogenación de distintas olefinas ligeras (etileno y otras) a 60 °C. La metodología aquí presentada podría ser aplicada a otras reacciones, y así desvelar la actividad catalítica intrínseca a estas especies de Pt diatómicas.

6.5 Referencias.

1. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
2. Fortea-Pérez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 760.
3. Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Verdaguer, M.; Train, C.; Paillard, C.; Dkhil, B.; Versace, C.; Bruno, R.; Armentano, D.; Pardo, E., Postsynthetic Approach for the Rational Design of Chiral Ferroelectric Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (24), 8098-8101.
4. Inokuma, Y.; Yoshioka, S.; Ariyoshi, J.; Arai, T.; Hitora, Y.; Takada, K.; Matsunaga, S.; Rissanen, K.; Fujita, M., X-ray analysis on the nanogram to microgram scale using porous complexes. *Nature* **2013**, *495* (7442), 461.
5. Liu, H.; Chang, L.; Bai, C.; Chen, L.; Luque, R.; Li, Y., Controllable encapsulation of “clean” metal clusters within MOFs through kinetic

modulation: Towards advanced heterogeneous nanocatalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (16), 5019-5023.

6. Zhao, M.; Yuan, K.; Wang, Y.; Li, G.; Guo, J.; Gu, L.; Hu, W.; Zhao, H.; Tang, Z., Metal–organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. *Nature* **2016**, *539* (7627), 76.

7. Qihao, Y.; Qiang, X.; Shu-Hong, Y.; Hai-Long, J., Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3685-3689.

8. Liu, L.; Song, Y.; Chong, H.; Yang, S.; Xiang, J.; Jin, S.; Kang, X.; Zhang, J.; Yu, H.; Zhu, M., Size-confined growth of atom-precise nanoclusters in metal–organic frameworks and their catalytic applications. *Nanoscale* **2016**, *8* (3), 1407-1412.

9. Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabres i Xamena, F. X., Metal organic framework catalysis: Quo vadis? *ACS Catal.* **2013**, *4* (2), 361-378.

10. Sauer, J.; Bewersdorf, M.; Köstner, M.; Rinner, M.; Wolf, D., Hydrocyanic Acid (HCN) Production. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*.

11. Cybulski, A.; Moulijn, J. A., *Structured catalysts and reactors*. CRC press: 2005.

12. Pirie, J., The manufacture of hydrocyanic acid by the Andrussov process. *Platinum Metals Review* **1958**, *2* (1), 7-11.

13. Ghaib, K.; Nitz, K.; Ben- Fares, F. Z., Chemical methanation of CO₂: a review. *ChemBioEng Reviews* **2016**, *3* (6), 266-275.

14. Jürgen, K.; Sebastian, W.; Kassem, B.; Walter, L., Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (26), 7296-7343.

15. Hydrogenation and Dehydrogenation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

16. Gómez-Díaz, J.; López, N. r., Mechanistic switch between oxidative (Andrussov) and nonoxidative (Degussa) formation of HCN on Pt (111) by density functional theory. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5667-5674.

17. Marta, M.; Francesc, L.; Jesús, F.-S.; Carlos, M.-G.; Donatella, A.; Emilio, P., Selective and Efficient Removal of Mercury from Aqueous Media with the Highly Flexible Arms of a BioMOF. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (37), 11167-11172.

18. Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Grancha, T.; Fortea-Pérez, F. R.; Gascon, J.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Pardo, E., Selective Gold Recovery and Catalysis in a Highly Flexible Methionine-Decorated Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (25), 7864-7867.
19. Rosen, M. S.; Spokoyny, A. M.; Machan, C. W.; Stern, C.; Sarjeant, A.; Mirkin, C. A., Chelating effect as a driving force for the selective formation of heteroligated Pt (ii) complexes with bidentate phosphino-chalcoether ligands. *Inorg. Chem.* **2010**, *50* (4), 1411-1419.
20. Tauchman, J.; Císařová, I.; Štěpnička, P., Synthesis and structural characterisation of Pd (II) and Pt (II) complexes with a flexible, ferrocene-based P, S-donor amidophosphine ligand. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (4), 1599-1608.
21. Hall, P. S.; Thornton, D. A.; Foulds, G. A., Application of spectroscopic techniques to the complexes formed by reaction of zeise's salt derivatives with carbon monoxide. *Polyhedron* **1987**, *6* (1), 85-94.
22. Mihaylov, M.; Chakarova, K.; Hadjiivanov, K.; Marie, O.; Daturi, M., FTIR Spectroscopy Study of CO Adsorption on Pt– Na– Mordenite. *Langmuir* **2005**, *21* (25), 11821-11828.
23. Tanaka, S. I.; Miyazaki, J.; Tiwari, D. K.; Jin, T.; Inouye, Y., Fluorescent platinum nanoclusters: synthesis, purification, characterization, and application to bioimaging. *Angew. Chem.* **2011**, *123* (2), 451-455.
24. Pierce, E.; Lanthier, E.; Genre, C.; Chumakov, Y.; Luneau, D.; Reber, C., Interaction of Thioether Groups at the Open Coordination Sites of Palladium (II) and Platinum (II) Complexes Probed by Luminescence Spectroscopy at Variable Pressure. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 4901-4908.
25. Serykh, A. I.; Tkachenko, O. P.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B.; Beneke, M.; Jaeger, N. I.; Schulz-Ekloff, G., Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX [italic v (to differentiate from Times ital nu)]ia stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5647-5652.
26. Fernández, A. B.; Lezcano-Gonzalez, I.; Boronat, M.; Blasco, T.; Corma, A., NMR spectroscopy and theoretical calculations demonstrate the nature and location of active sites for the Beckmann rearrangement reaction in microporous materials. *J. Catal.* **2007**, *249* (1), 116-119.
27. Elsner, M. P.; Dittrich, C.; Agar, D. W., Adsorptive reactors for enhancing equilibrium gas-phase reactions—two case studies. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (9), 1607-1619.

28. Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105* (33), 11623-11627.
29. Van Humbeck, J. F.; McDonald, T. M.; Jing, X.; Wiers, B. M.; Zhu, G.; Long, J. R., Ammonia capture in porous organic polymers densely functionalized with brønsted acid groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2432-2440.
30. Takahashi, A.; Tanaka, H.; Parajuli, D.; Nakamura, T.; Minami, K.; Sugiyama, Y.; Hakuta, Y.; Ohkoshi, S.-i.; Kawamoto, T., Historical Pigment Exhibiting Ammonia Gas Capture beyond Standard Adsorbents with Adsorption Sites of Two Kinds. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (20), 6376-6379.
31. Appleton, T. G.; Hall, J. R.; Ralph, S. F., Nitrogen-15 and platinum-195 NMR spectra of platinum ammine complexes: trans-and cis-influence series based on platinum-195-nitrogen-15 coupling constants and nitrogen-15 chemical shifts. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (26), 4685-4693.
32. Bonnet, J.-Y.; Thissen, R.; Frisari, M.; Vuitton, V.; Quirico, É.; Orthous-Daunay, F.-R.; Dutuit, O.; Le Roy, L.; Fray, N.; Cottin, H., Compositional and structural investigation of HCN polymer through high resolution mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354*, 193-203.
33. Mamajanov, I.; Herzfeld, J., HCN polymers characterized by solid state NMR: Chains and sheets formed in the neat liquid. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (13), 134503.
34. Minard, R. D.; Hatcher, P. G.; Gourley, R. C.; Matthews, C. N., Structural investigations of hydrogen cyanide polymers: New insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **1998**, *28* (4-6), 461-473.
35. Matthews, C., Hydrogen cyanide polymerization: a preferred cosmochemical pathway. *Journal of the British Interplanetary Society* **1992**, *45* (1), 43-48.
36. He, C.; Lin, G.; Upton, K. T.; Imanaka, H.; Smith, M. A., Structural investigation of HCN polymer isotopomers by solution-state multidimensional NMR. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (19), 4751-4759.
37. Zea, H.; Lester, K.; Datye, A. K.; Rightor, E.; Gulotty, R.; Waterman, W.; Smith, M., The influence of Pd–Ag catalyst restructuring on the activation energy for ethylene hydrogenation in ethylene–acetylene mixtures. *Appl. Catal., A* **2005**, *282* (1-2), 237-245.

38. Cui, Q.; Musaev, D. G.; Morokuma, K., Molecular orbital study of H₂ and CH₄ activation on small metal clusters. 2. Pd₃ and Pt₃. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (31), 6373-6384.

Capítulo 7. Átomos aislados de platino rodeados de agua en un MOF como catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

7.1	Introducción.	233
7.2	Síntesis y caracterización del catalizador.	237
7.3	Actividad catalítica en la reacción de WGS a baja temperatura.	245
7.4	Estudio mecanístico.....	250
7.5	Conclusiones.....	258
7.6	Referencias.	259

7.1 Introducción.

Los catalizadores sólidos con átomos metálicos aislados sobre una superficie (óxidos metálicos, carbones, materiales micro- y mesoporosos, etc.), *single-atom catalysts* (SACs),¹⁻³ tienen una actividad catalítica muy elevada debido a la alta dispersión de los centros activos, pero a menudo necesitan interacciones metal-soporte (SMSI) relativamente fuertes⁴⁻⁶ para mantenerse estables debido a la alta energía superficial de los átomos metálicos, que hace que tiendan a agregarse. Estas fuertes interacciones pueden reducir el poder catalítico intrínseco del átomo metálico.⁷ Una manera de obtener catalizadores monoatómicos *quasi*-aislados sin estas interacciones fuertes consiste en la formación *in situ* de los átomos metálicos dentro de una cavidad sólida y su estabilización mediante fuerzas electroestáticas y enlaces débilmente coordinantes. Estos materiales, que se pueden considerar estructuralmente “sólidos organometálicos” por analogía con los complejos organometálicos, permiten la caracterización precisa del átomo del metal en cuestión y de su entorno, así como la comprensión a nivel atómico tanto de la estructura del SAC en su conjunto como de su actividad catalítica. Estos catalizadores, en principio, deberían ser extremadamente útiles como catalizadores modelo para el estudio de diversas reacciones químicas.

Los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)⁸⁻¹⁰ son sólidos cristalinos microporosos con pozos de potencial dentro de sus poros, lo que permite estabilizar átomos metálicos en estado reducido en su interior siempre que la energía de estabilización sea mayor que la posible migración/agregación del

átomo reducido dentro del MOF. Ya se han empleado diversos MOFs para estabilizar clústeres metálicos extremadamente pequeños,¹¹⁻¹³ así que la estabilización de átomos metálicos aislados debería ser posible. Además, desde el punto de vista del conocimiento detallado de la estructura y atomicidad de las especies metálicas, la estructura cristalina de los MOFs ofrece la posibilidad de caracterizar a nivel atómico las especies activas y los átomos de la red mediante difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD).¹¹

La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) es una reacción de interés y con aplicación industrial. Fue descubierta hace más de dos siglos, en 1780, pero no se comenzó a desarrollar y a aplicar a gran escala hasta principios del siglo XX, por la necesidad de proporcionar hidrógeno para el proceso de Haber-Bosch.¹⁴ Es una reacción ligeramente exotérmica y reversible, con una constante de equilibrio $K_{\text{eq}} = 1$ a 1100 K. Se han propuesto diversos mecanismos para la WGS, en función del tipo de catalizador y la temperatura a la que se lleva a cabo. A bajas temperaturas (<250 °C); el mecanismo más aceptado es el asociativo (Figura 7.1a, de tipo Langmuir-Hinselwood, L-H) en el que las dos moléculas de reactivo se adsorben sobre el catalizador y el OH^- proveniente del agua desprotonada ataca al CO generando un intermedio formiato sobre el catalizador. Una segunda desprotonación de este intermedio por beta-eliminación genera el CO_2 y la combinación de los dos átomos de hidrógeno libera el hidrógeno molecular regenerando el catalizador. Los catalizadores más activos y empleados para la WGS a baja temperatura son $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y metales soportados de Au y Pt, especialmente. A elevada temperatura, la reacción de WGS está más favorecida a través un mecanismo

redox regenerativo (Figura 7.1b), en el que ocurre la disociación total del agua en sus átomos sobre el catalizador y la posterior recombinación para producir el CO_2 y el H_2 . Uno de los catalizadores más empleados para la WGS a alta temperatura está formado por la mezcla de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$.

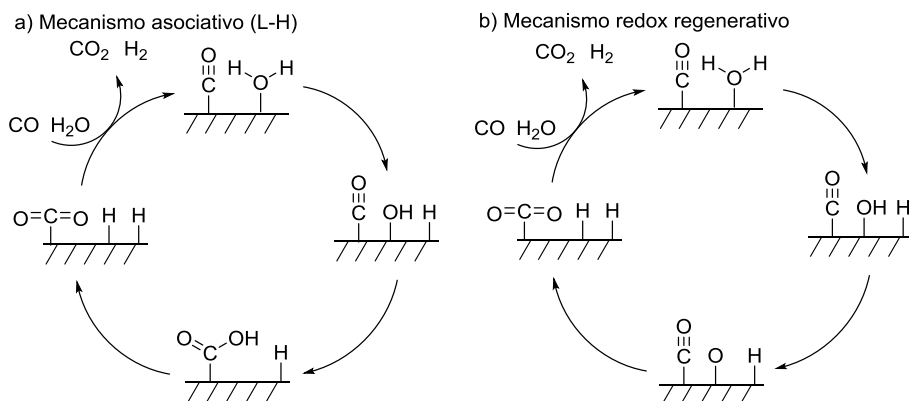


Figura 7.1. Mecanismos descritos para la reacción de WGS: a) asociativo (L-H), habitual a baja temperatura. b) Mecanismo redox regenerativo, habitual a elevada temperatura.

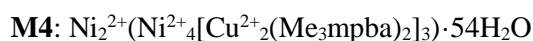
Esta reacción tiene importantes aplicaciones en la industria química, principalmente en la producción de hidrógeno puro para la manufactura de amoníaco, metanol y distintos hidrocarburos, entre otros. También es una reacción necesaria para ajustar el ratio H_2/CO del gas de síntesis en el proceso de Fischer-Tropsch. Un campo emergente en los últimos años es la tecnología de celdas de combustible que emplean hidrógeno como combustible para obtener energía.¹⁵ Los electrocatalizadores que se emplean en las celdas de combustible están basados en Pt u otros metales nobles generalmente, y necesitan H_2 de alta pureza para mejorar el rendimiento y la

vida útil del catalizador. Por esto es muy importante la reacción de WGS a baja temperatura¹⁵⁻¹⁶ (<150 °C) compatible con las aplicaciones de celdas de combustible, que reduzcan la cantidad de CO del medio de modo que se evite el envenenamiento del catalizador y se aumente la cantidad de H₂ para mejorar la eficiencia. En este contexto, se ha publicado recientemente que catalizadores monoatómicos de Pt¹⁷ y Au¹⁸⁻²⁰ con carga parcial positiva (catiónico), anclados en los sólidos a través de interacciones metal-soporte (SMSI) o modificados con promotores alcalinos, catalizan de manera eficiente la reacción de WGS a temperaturas compatibles con las celdas de combustible (100-200 °C).^{17,19-22} Sin embargo, en el caso del Pt, la naturaleza exacta de las especies catalíticamente activas está todavía bajo debate, ya que se ha publicado que las nanopartículas de Pt y no las especies monoatómicas son las especies activas en la reacción de WGS a baja temperatura independientemente del soporte, actuando estas últimas como espectador debido a su fuerte coordinación con el CO, que inhibe la reacción.²³ Ambos catalizadores: NPs de Pt y Pt₁ soportados, así como otros catalizadores comerciales de Pt, presentan energías de activación similares (~70 KJ·mol⁻¹) y los mecanismos de reacción propuestos coinciden en señalar que la oxidación del CO se encuentra facilitada por la intervención de las especies vecinas oxo- o hidroxilo. Sabiendo esta información, la síntesis y el uso de un catalizador monoatómico con especies de Pt₁^{δ+} rodeadas de moléculas de agua para la reacción de WGS a baja temperatura parece lógico ser estudiado. En principio, el agua vecina al Pt evitaría la fuerte coordinación del CO inhibiendo la reactividad y facilitaría la oxidación del CO.

En el presente capítulo se describe la síntesis a escala de gramos de un catalizador monoatómico de platino ligeramente catiónico ($\text{Pt}_1^{\delta+}$) estabilizado por moléculas de agua, bien definido electrónicamente y distribuido de manera homogénea a lo largo de los canales de un MOF aniónico tridimensional (3D). Los resultados experimentales y computacionales han demostrado que estos átomos de Pt son capaces de catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) con la participación de las moléculas de agua que rodean al Pt.¹⁸

7.2 Síntesis y caracterización del catalizador.

La figura 7.2 muestra esquemáticamente la síntesis del MOF de platino soportado, mostrando su correspondiente estructura cristalina obtenida mediante SC-XRD. Como precursor se empleó el MOF **M4** (Figura 7.2a), una robusta estructura previamente descrita^{11,24} que se intercambia con $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ por el método postsintético en estado sólido (PS)²⁵ para dar el material híbrido intermedio **M5** (Figura 7.2b). Un tratamiento reductor con NaBH_4 de **M5** reduce el Pt^{2+} y da el material sólido final **M6** (Figura 7.2c). El método de síntesis PS asegura el control en el número de unidades Pt^{2+} que se insertan en la estructura, limitado por la carga aniónica de la red, y la homogeneidad en su distribución a lo largo de los poros, incluso tras el proceso de reducción. La fórmula empírica de los materiales **M4-M6** es la siguiente:



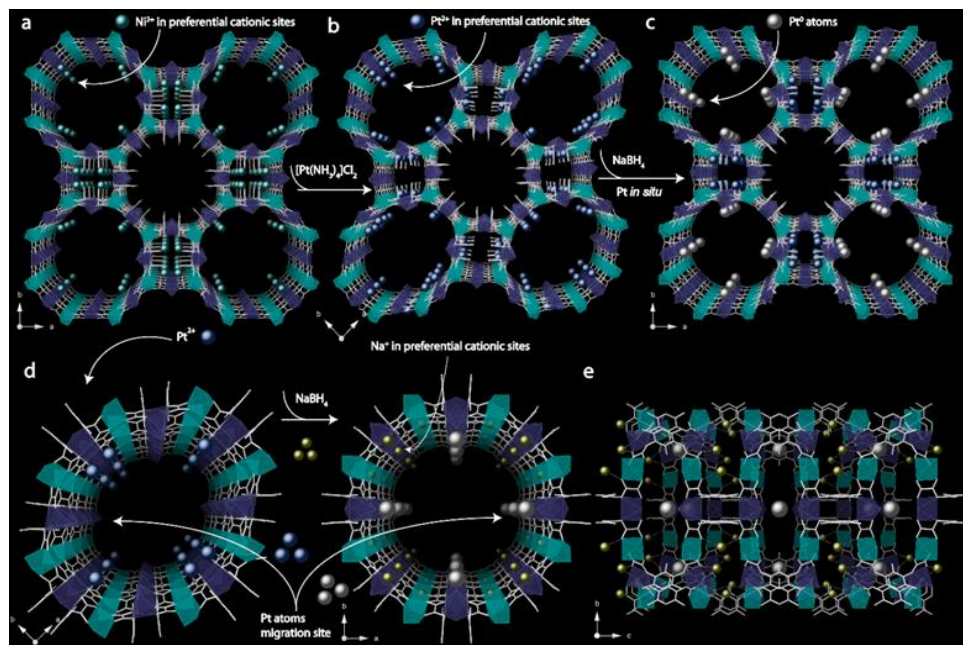
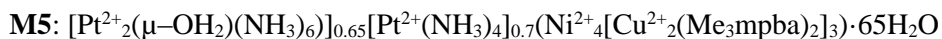


Figura 7.2. a)-c). Estructuras cristalinas experimentales obtenidas por SC-XRD de los catalizadores **M4–M6** sintetizadas por un proceso PS consistente en el intercambio de los cationes Ni^{2+} en los poros de **M4** por $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para obtener **M5** y su posterior reducción con NaBH_4 para obtener **M6**. d) Canales de **M5** (izquierda) y **M6** (derecha) a lo largo del eje c , mostrando detalladamente la colocación del Pt^{2+} en **M5** y del Na^+ y el $\text{Pt}_1^{\delta+}$ en **M6**. e) Canal de **M6** en el plano bc enfatizando los sitios de $\text{Pt}_1^{\delta+}$. Los átomos de Cu y Ni de la red se representan con poliedros cian y morado respectivamente, mientras que los ligandos orgánicos aparecen como barras. Esferas azules, grises y amarillas representan Pt^{2+} , $\text{Pt}_1^{\delta+}$ y Na^+ respectivamente.

La estructura del MOF inicial así como su superficie específica no se ve afectada por los tratamientos PS, como demuestran los patrones de difracción de rayos-X de polvo (PXRD) y las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K en las que el área superficial calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es de 1142-1170 m²·g⁻¹ para los tres catalizadores, lo que confirma que la estructura porosa no se ve afectada por el intercambio de los cationes Ni²⁺ por Pt²⁺ ni por el proceso de reducción con NaBH₄.

La técnica de difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD) con radiación de sincrotrón de **M5** y **M6**, permite obtener información sobre la posición exacta de los átomos metálicos aislados y su entorno dentro del sólido (Figura 7.2). Por un lado, **M5** cristaliza en el grupo espacial *Cmmm* (sistema ortorrómbico), con los átomos de Pt²⁺ localizados en los sitios catiónicos preferenciales de los poros hidrofílicos octogonales (diámetro 2.2 nm), previamente ocupados por cationes Ni²⁺ en **M4** para contrarrestar la carga aniónica de la estructura del MOF. La robustez de la red junto con su flexibilidad permite la distorsión de los poros durante el intercambio del Ni²⁺ con el Pt²⁺, lo que hace que se produzca un cambio de fase del tetragonal al ortorrómbico. Los átomos de Pt²⁺ mantienen su naturaleza mononuclear o bien dimerizan para formar complejos del tipo [Pt₂(μ-O)(NH₃)₆]²⁺. Por otro lado, la estructura cristalina de **M6** confirma la formación de los átomos de Pt aislados confinados dentro de los canales octogonales hidrofílicos (ya no distorsionados) de la estructura *P₄/mmm* tetragonal, junto con dímeros Pt²⁺...Pt²⁺ en los poros cuadrados. Los cationes alcalinos Na⁺ se encuentran ahora en los sitios catiónicos preferenciales, previamente ocupados por Pt²⁺, forzando la migración de los átomos de Pt poco cargados a nuevas

posiciones. La menor accesibilidad de los poros cuadrados para el NaBH_4 solvatado explica que no todo el Pt^{2+} se haya reducido en **M6**. La figura 7.3a muestra que el Pt_1 reducido se encuentra fijado en los poros grandes por una red de moléculas de agua vecinas (distancia media Pt-O 2.11(1) Å) que se encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno entre fuertes y moderados, con los átomos de oxígeno de los ligandos oxamato y las moléculas apicales de agua de los iones de cobre de la red. La visualización por SC-XRD de la esfera de coordinación primaria alrededor de los átomos de Pt aislados, que no se encuentran directamente unidos a la red, ilustra la estabilización que provee el espacio confinado del MOF. La figura 7.3b muestra la estructura optimizada de los átomos de Pt en los canales de **M6** por cálculos DFT y el análisis de distribución de las cargas confirma el estado catiónico del átomo de Pt con una carga de +0.8.

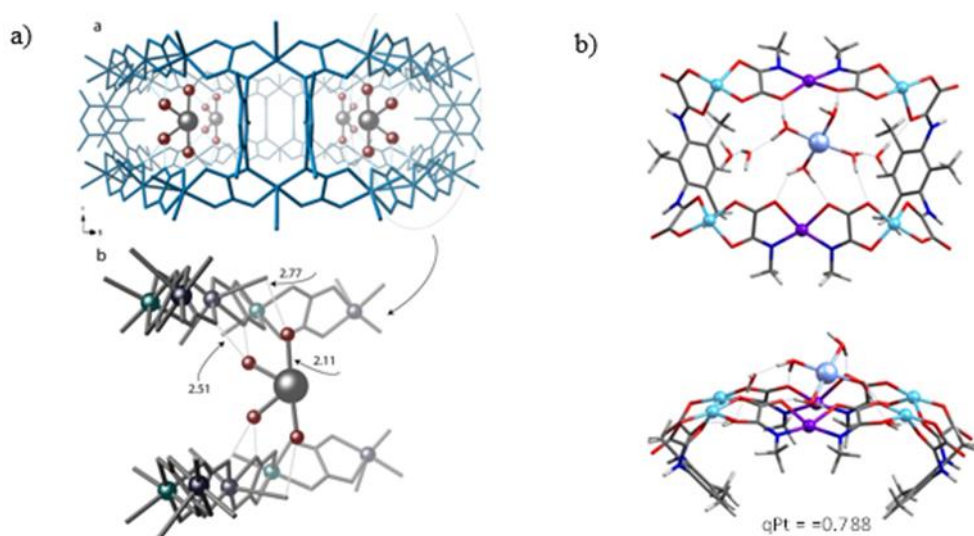


Figura 7.3. a) XRD del sitio de Pt^{δ+} dentro del MOF. b) Estructura optimizada por cálculos DFT. Código de colores: Pt^{δ+}, esferas grises; agua, esferas rojas; Ni²⁺, esferas verdes; Cu²⁺, esferas violetas.

El estado de oxidación de los átomos de platino se ha estudiado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La figura 7.4a confirma el estado de oxidación (II) de todo el platino en **M5**, mientras que en **M6** (figura 7.4b) se puede observar que la mitad de los átomos de Pt se han reducido a un estado de oxidación de baja valencia tras el tratamiento con NaBH₄, lo que se corresponde con la reducción de los átomos de platino situados en los poros grandes y accesibles, mientras que los átomos de Pt²⁺ que forman dímeros permanecen en los poros pequeños sin reducirse, posiblemente por la imposibilidad del ion BH₄⁻ solvatado para acceder a esos poros. Los análisis de ICP-MS y análisis elemental, confirman la fórmula electrónicamente neutra para **M6** que corresponde a una relación equimolar de iones Pt^{δ+}:Pt²⁺.

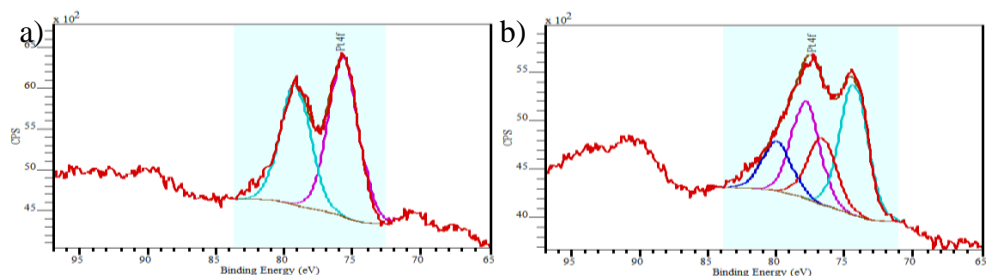


Figura 7.4. Espectro fotoelectrónico de rayos-X (Pt4f) de a) **M5** y b) **M6**.

Los análisis de XANES del compuesto **M6** (Figura 7.5) muestran una mayor intensidad para el Pt en **M6** con respecto a la lámina de Pt, lo que indica que estos átomos de Pt están ligeramente oxidados.²⁶ El entorno local alrededor del átomo de platino también es diferente a la lámina y la pérdida de oscilaciones en la región fina denota dominios más pequeños que en el *bulk*, apuntando a entidades de Pt discretas.²⁷ El análisis EXAFS de **M6** (Figura 7.6) muestra una contribución ancha entre 1.5 y 3 Å con una intensidad mucho menor que en la lámina. La contribución a 1.7 Å, se corresponde a enlaces Pt-O (posición similar de la primera capa del PtO₂), mientras que la parte imaginaria de la transformada de Fourier se desplaza hacia valores de R más altos llegando a estar en antifase con respecto a la referencia en 2.4 Å. La ausencia de capas más allá de 3 Å confirma que los átomos de Pt están altamente dispersos dentro de la estructura de **M6**.

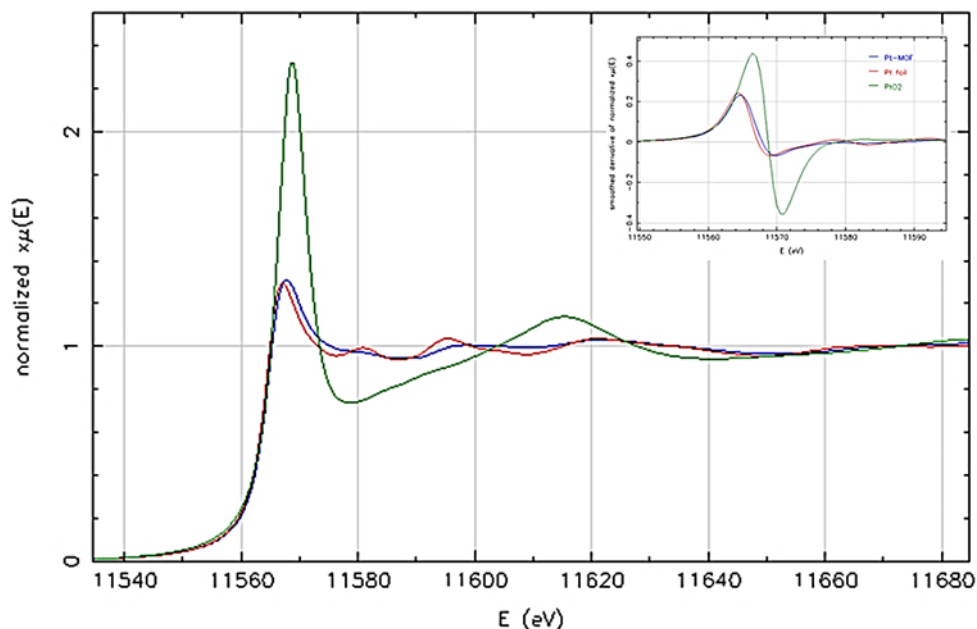


Figura 7.5. Espectro XANES normalizado en el Pt L_{III}-edge de **M6** y los patrones de referencia del Pt (Pt lámina y PtO₂).

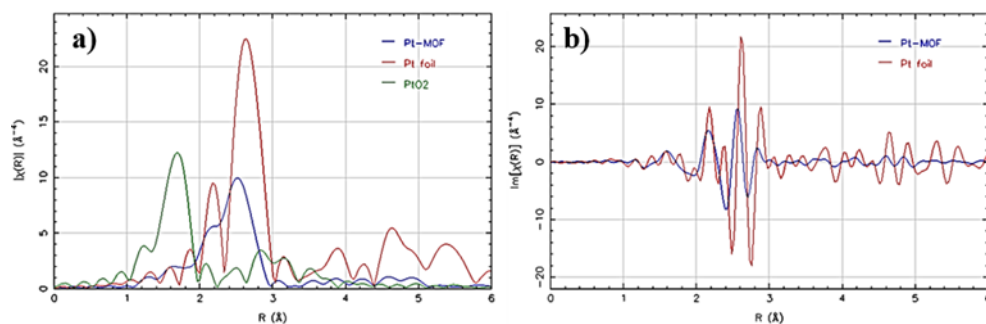


Figura 7.6. Espectro EXAFS de **M6** a) $|FT|$ de las funciones k^3 -ponderadas $\chi(k)$ y b) parte imaginaria de $|FT|$ y de los patrones de referencia del Pt (Pt lámina y PtO₂).

Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de la figura 7.7 muestran el análisis AC-STEM (microscopía electrónica de transmisión

de aberración corregida) y HAADF (*high-angle anular dark field*) de **M6**, donde se observan exclusivamente los dímeros $\text{Pt}^{2+}\dots\text{Pt}^{2+}$ junto con las especies Pt_1 , y no se observan especies de Pt con atomicidad mayor, lo que indica la gran capacidad del MOF para estabilizar los átomos de Pt evitando su migración y agregación.

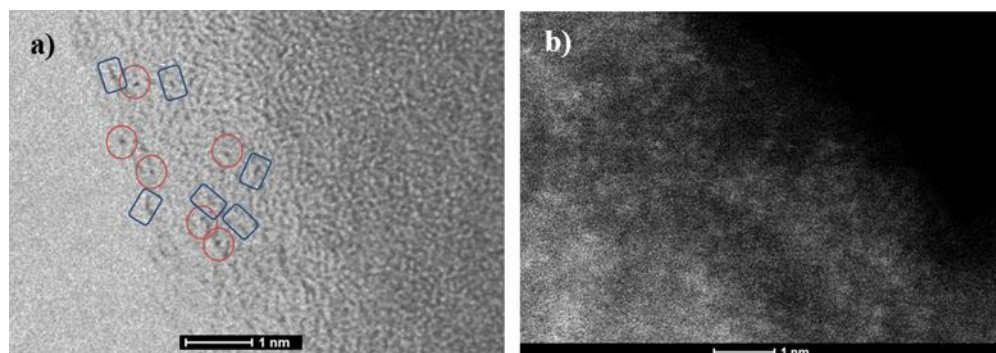


Figura 7.7. a) Imagen AC-HRTEM del catalizador **M6** donde se observa una distribución homogénea de átomos de Pt_1 (círculos rojos) y dímeros de $\text{Pt}^{2+}\dots\text{Pt}^{2+}$ (cuadrados azules). b) Imagen AC-HAADF-STEM del catalizador **M6**.

Los cálculos por DFT están en concordancia con la estructura y naturaleza química de **M6** obtenida por SC-XRD y el resto de técnicas experimentales. Por tanto, se puede decir que pueden obtenerse átomos $\text{Pt}_1^{\delta+}$ dentro de la estructura del MOF a escala de gramos y con un gran rendimiento, y que son estables a la agregación sin necesidad de interacciones fuertes con el soporte.

7.3 Actividad catalítica en la reacción de WGS a baja temperatura.

Considerando que el catalizador **M6** tiene sitios de Pt monoatómicos bien definidos, estables y ligeramente catiónicos, y que la estabilidad del MOF permite trabajar a temperaturas de hasta 200 °C, es razonable emplearlo como catalizador modelo para evaluar la actividad catalítica de los átomos de Pt aislados y rodeados de agua. En este contexto, la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) a baja temperatura es un ejemplo ideal para estudiar este catalizador, ya que tiene un gran interés y además existe cierta discrepancia sobre las especies catalíticamente activas que operan en esta reacción habiéndose descrito las especies de platino monoatómicas¹⁷ y NPs de Pt.²⁸

Antes de llevar a cabo la reacción de WGS, se estudió la capacidad de adsorción de los catalizadores **M5** y **M6** a 50 °C con los reactivos (CO y H₂O). Las isotermas de vapor de agua de estos compuestos (activados a vacío a 70 °C durante 24 h) muestran una cantidad similar de agua adsorbida para ambos, de manera reversible, con la posibilidad de desorber entre 26 y 29 mmol de agua por gramo de MOF respectivamente, de acuerdo con el análisis termogravimétrico (TGA). Sin embargo, las isotermas de adsorción de CO son distintas para **M5** y **M6**. Para el primero, la adsorción de CO es mayor pero irreversible (Figura 7.8), a diferencia de la isoterma de adsorción reversible de **M6** que es capaz de adsorber menor cantidad de CO. Por otro lado, la espectroscopía infrarroja FT-IR con CO como molécula sonda muestra que el CO se adsorbe a -170 °C en los sitios disponibles de Pt²⁺ de

M5 (Figura 7.9), mientras que no se observa adsorción detectable en **M6**. La espectroscopia de NMR del sólido **M6** tras la adsorción de ^{13}CO a $-178\text{ }^\circ\text{C}$ no muestra tampoco ninguna señal. Estos resultados indican que el CO se adsorbe muy débilmente sobre las especies acuosas de $\text{Pt}_1^{\delta+}$ lo que lo convierte en un potente catalizador para la WGS, ya que la baja actividad catalítica de otros catalizadores de platino descritos a temperaturas $<150\text{ }^\circ\text{C}$ se ha explicado por la mala adsorción/activación de H_2O en presencia de CO, lo que es lógico ya que los catalizadores metálicos de baja valencia habitualmente se saturan con CO.²⁸ De hecho, el efecto promotor de las especies alcalinas en los catalizadores de Pt-Na/SiO₂ se atribuye, además de a la elevada dispersión del metal, al bloqueo de sitios de adsorción de CO, permitiendo un mayor número de centros capaces de activar H_2O . En este caso, debido a la baja adsorción del CO en **M6**, la reacción podría llevarse a cabo en condiciones más suaves empleando este catalizador.

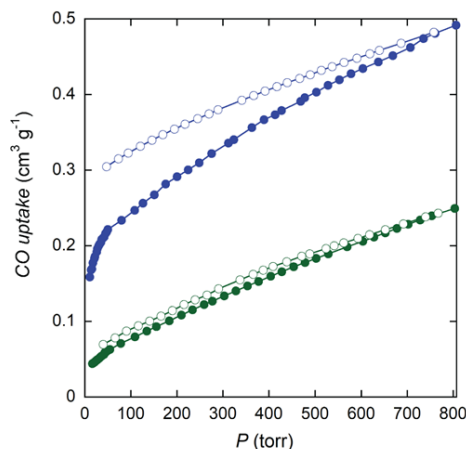


Figura 7.8. Isoterma de adsorción de CO para los compuestos **M5** (azul, arriba) y **M6** (verde, abajo) a 50 °C. Los círculos llenos y vacíos indican las ramas de adsorción y desorción, respectivamente. Las muestras fueron activadas a 70 °C bajo vacío durante 24 horas previamente a llevar a cabo las medidas de adsorción.

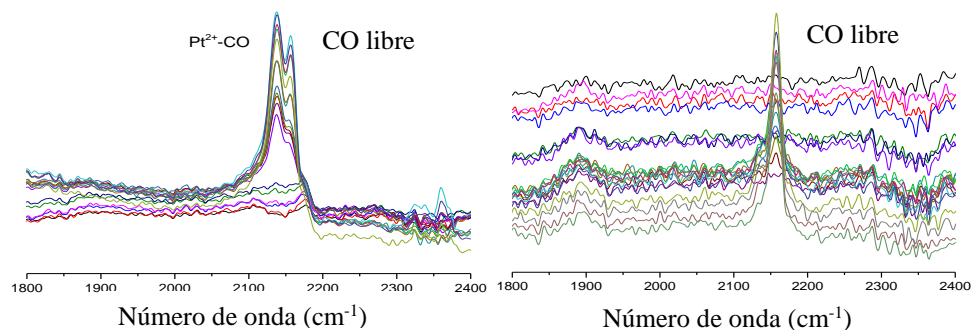


Figura 7.9. Región de FTIR del CO tras adsorberlo a baja temperatura (-170 °C) en **M5** (izquierda) y **M6** (derecha).

La figura 7.10 muestra los resultados catalíticos para los MOFs y otros catalizadores de Pt soportado para la WGS a baja temperatura en reactor de lecho fijo. Se puede observar que el catalizador **M6** es activo en un

rango de temperaturas entre 50 y 200 °C con un incremento constante en el TOF, desde 5 a 78 h⁻¹. El catalizador **M5** tiene una actividad muy inferior a temperaturas menores a 150 °C, sin embargo, a partir de esta temperatura las especies de Pt²⁺ en **M5** se activan y la reacción se produce con un TOF similar a **M6**. Esto puede deberse a dos efectos: 1) el Pt²⁺ se reduce a Pt₁^{δ+} en las condiciones de reacción a temperaturas superiores a 150 °C para formar un catalizador similar a **M6**; o 2) las especies de Pt²⁺ son activas para la reacción sólo a partir de esa temperatura. El análisis del catalizador **M5** tras la reacción a 150 °C por XPS confirma la reducción del Pt²⁺ durante la reacción, formando las especies activas. Por el contrario, el resto de los catalizadores de Pt soportados, incluyendo Pt/C, Pt anclado en los poros de la zeolita L (LTA)²⁹ y mordenita (MOR) y el MOF descrito en el capítulo anterior con dímeros de Pt⁰₂ (**M3**),³⁰ muestran poca o ninguna actividad (TOF <5 h⁻¹) a temperaturas inferiores a 150 °C. Los catalizadores de Pt descritos previamente para la reacción de WGS a baja temperatura no habían mostrado actividad a temperaturas inferiores a 100 °C.^{17,28} La energía de activación calculada para **M6** es de ~50 KJ·mol⁻¹, 20 KJ·mol⁻¹ menos que para los catalizadores de Pt previamente descritos, y el TOF obtenido para **M6** es de 0.03 s⁻¹ (78 h⁻¹) a 200 °C, en línea con los catalizadores ya descritos a temperaturas mayores.¹⁷ Estos resultados indican que las especies de Pt₁^{δ+} en **M6** son muy activas para la reacción de WGS a baja temperatura, mientras que las especies Pt²⁺ en **M5** o en **M6** no son activas a temperaturas menores a 150 °C.

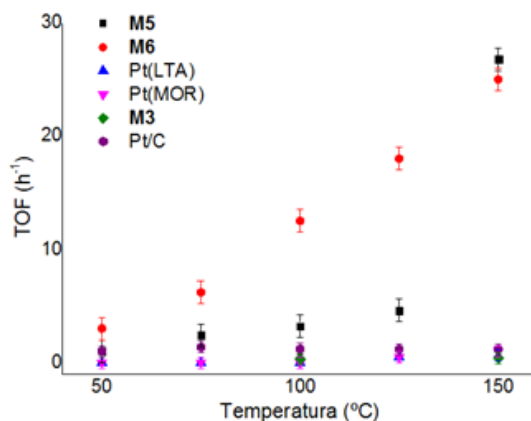


Figura 7.10. Reacción de WGS a distintas temperaturas catalizada por catalizadores de Pt soportados. $WHSV = 120\ 000\ \text{ml}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Los patrones de XRD de **M6** tras 4 horas de reacción a 150 °C en flujo muestran que la cristalinidad y la porosidad de la estructura del material se mantienen, y que no existe agregación del Pt al no detectarse ningún pico característico de NPs de Pt o cristales de óxido metálico. Las imágenes AC-HAADF-STEM de **M6** tras 4 horas de reacción en flujo (Figura 7.11), junto con medidas de XPS, confirman la estabilidad de las especies de $\text{Pt}_1^{\delta+}$, que continúan dispersas de manera homogénea en el MOF durante la reacción. El catalizador **M6** se sometió a un tratamiento en la cámara de XPS con CO, H_2O y H_2 , sin producirse cambios significativos en el espectro original, manteniendo las cantidades equimoleculares de $\text{Pt}_1^{\delta+}$ y dímeros de $\text{Pt}^{2+}\dots\text{Pt}^{2+}$. Estos resultados ilustran la robustez de los átomos de $\text{Pt}_1^{\delta+}$ dentro del MOF durante la reacción, la avidez de este por capturar moléculas gaseosas³¹⁻³² y su actividad para la WGS.

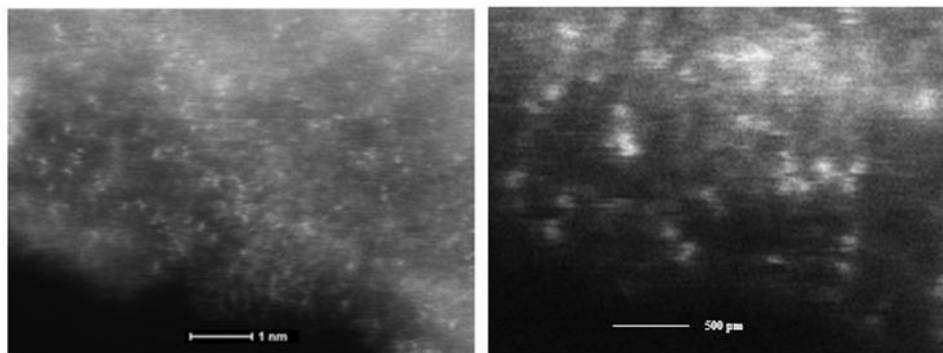


Figura 7.11. Imágenes AC-HAADF-STEM del catalizador **M6** reutilizado tras cuatro horas de reacción en flujo.

7.4 Estudio mecanístico.

El mecanismo de la reacción de WGS ha sido estudiado anteriormente para otros catalizadores de Pt. Para la reacción con Pt/CeO₂ a 300 °C parece existir una competencia entre los mecanismos redox y asociativo.³³ En nuestro caso, empleando catalizadores cuyos soportes no tienen actividad redox (al contrario que la ceria) y a temperaturas muy inferiores, el mecanismo redox es improbable. Además, el catalizador **M6** no presenta ninguna actividad para la reacción de *water splitting* ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$), paso fundamental en el mecanismo redox de la WGS.³⁴ Por tanto, podemos suponer que la reacción transcurre por un mecanismo asociativo.

La ecuación cinética experimental de la velocidad de reacción para **M6** se obtuvo mediante experimentos cinéticos en *batch* cambiando las concentraciones (presiones parciales) de los reactivos. En condiciones realistas de reacción, con >0.1 equivalentes de agua, la velocidad de la

reacción es de primer orden respecto a la concentración de CO y **M6**, y tiene orden 0 respecto a la concentración de H₂O ($v_0=k_{ap}[CO][\mathbf{M6}]$). Para cantidades menores de H₂O, la reacción sí depende de [H₂O] ($v_0=k_{ap}[CO][H_2O][\mathbf{M6}]$). Estos resultados apoyan la hipótesis expuesta en el apartado anterior, donde la adsorción de CO en el centro de Pt saturado con H₂O es el paso determinante de la velocidad de la reacción (rds). Esto se confirmó al comparar la velocidad inicial de la reacción con D₂O y H₂O donde no se observó efecto isotópico (KIE). También se prepararon los catalizadores de referencia Pt/SiO₂ y Pt-Na/SiO₂ para compararlos con **M6**.²³ Mediante experimentos cinéticos, se determinó que la ecuación de velocidad de reacción para estos catalizadores es la misma que para **M6** ($v_0=k_{app}[CO][Pt]$). La actividad catalítica de **M6** a baja temperatura es superior a la de los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Na/SiO₂ en las mismas condiciones de reacción, sin embargo al incrementar la temperatura, el catalizador con Na como promotor (Pt-Na/SiO₂) presenta una actividad superior (Tabla 7.1) mientras que el catalizador Pt/SiO₂ continúa inactivo. Estos resultados apoyan los resultados previamente descritos y validan la elevada actividad del catalizador **M6** para la reacción de WGS a baja temperatura.

Tabla 7.1. Actividad catalítica (TOF, h⁻¹) de los catalizadores **M6**, Pt/SiO₂ y Pt-Na/SiO₂ en las mismas condiciones de reacción a distintas temperaturas. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio reforzado de 10 ml con un manómetro incorporado. Condiciones de reacción: CO 2.5 bar, H₂O 100 µl, 0.2 mg Pt, N₂ hasta 5 bar.

	<i>M6</i>	<i>Pt/SiO₂</i>	<i>Pt-Na/SiO₂</i>
<i>TOF (140 °C)</i>	69.3	9.9	11.6
<i>TOF (200 °C)</i>	108.3	26.8	153.2

Para obtener más información, se llevaron a cabo experimentos isotópicos con **M6** empleando agua marcada H₂¹⁸O como reactivo. El producto mayoritario medido por GC-MS es, en este caso, el C¹⁸O₂ con los dos átomos de oxígeno marcados, junto con cantidades menores del producto mixto CO¹⁸O y cantidades más pequeñas, pero significativas, de CO₂ (tabla 7.2). Estos resultados inesperados implican la incorporación de dos moléculas de agua en el producto final (CO₂). Una posible explicación para este efecto es que se produce el intercambio directo del átomo de oxígeno entre CO y el agua, sin embargo, el análisis por GC-MS muestra la presencia de una cantidad muy pequeña de C¹⁸O en la reacción (tabla 7.2), lo que indica que este intercambio o incorporación doble del oxígeno del agua a la molécula de CO se produce una vez que ambas moléculas están adsorbidas en el catalizador. De hecho, cuando se lleva a cabo la reacción con una cantidad de CO 10 veces superior que de H₂¹⁸O, el producto C¹⁸O₂ sigue siendo el mayoritario al comienzo de la reacción, aunque al progresar, se comienzan a formar más cantidad de los otros compuestos (CO¹⁸O y CO₂), estadísticamente en función de la relación H₂O/H₂¹⁸O del medio. Al principio

de la reacción, se observa una cantidad de CO^{18}O y CO_2 mayor de la que cabría esperar a partir del cálculo teórico (Figura 7.12) que se debe a la reacción de las moléculas de H_2O sin marcar presentes en la estructura del MOF que también se consumen en la reacción, siendo entonces reemplazadas con otras moléculas de agua de la atmósfera. Por tanto, el ataque del H_2^{18}O al CO , así como los demás pasos intermedios del mecanismo, debe ser mucho más rápido que el intercambio entre el CO adsorbido con el de la atmósfera y que la formación de CO_2 . De esta manera, los átomos de oxígeno que constituyen el CO_2 formado provendrán estadísticamente de los átomos de oxígeno en el vapor de agua del entorno, lo que explica la formación de C^{18}O_2 como producto mayoritario al comienzo de la reacción. Además, se obtuvieron resultados similares para la reacción con los otros catalizadores de Pt descritos previamente (Pt/SiO_2 y $\text{Pt-Na}/\text{SiO}_2$) y los preparados en este capítulo, confirmando la incorporación total de los oxígenos del H_2O al CO_2 como un mecanismo general de la WGS a baja temperatura para las especies de Pt_1 , y no solo para **M6**.

Tabla 7.2. Distribución isotópica de las moléculas CO y CO_2 medidas en los experimentos con H_2^{18}O tras 1 hora de reacción.

<i>molécula</i>	<i>m/z</i>	<i>Pt/SiO₂</i>	<i>Pt/SiO₂</i>	<i>PtNa/SiO₂</i>	<i>PtNa/SiO₂</i>	M6
		140 °C	200 °C	140 °C	200 °C	
<i>CO₂</i>	44	1	1	1	1	1
	46	1.19	2.46	2.63	4.08	3.34
	48	2.23	4.37	3.90	5.54	3.96
<i>CO</i>	28	181	91	118	31	84
	30	1	1	1	1	1

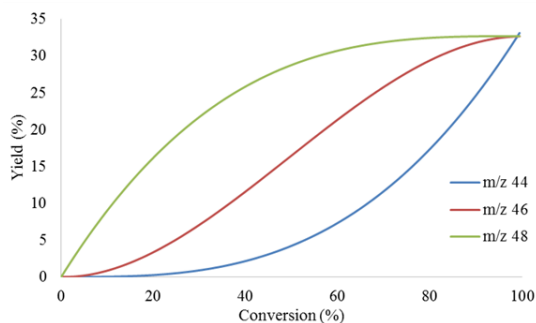


Figura 7.12. Simulación de evolución de los diferentes isótopos del CO_2 con la conversión para la reacción equimolecular entre H_2^{18}O y CO considerando que el ataque del $-\text{OH}$ al CO es completamente reversible (mucho más lenta que el siguiente paso) y la coordinación del CO es irreversible.

Los resultados descritos parecen indicar que la reacción transcurre a través de un intermedio formiato estable que está en equilibrio reversible con los reactivos adsorbidos (Figura 7.13a). El CO se adsorbería de manera prácticamente irreversible y el H_2O se intercambiaría fácilmente con las moléculas de H_2O del entorno o las presentes en la atmósfera. Otra explicación es la formación de un intermedio ortoformiato (Figura 7.13b) por el ataque de una molécula de agua al intermedio formiato, que se genera a partir de los reactivos y se descompone a los productos de la misma manera que en el primer caso. Teniendo en cuenta que este intermedio, sea cual sea, debe tener un tiempo de vida largo para que se produzca el intercambio descrito entre los oxígenos del H_2O y el CO , debe ser posible observarlo mediante técnicas espectroscópicas. Para discernir cuál de los dos intermedios se forma, se llevó a cabo la reacción *in situ* con ^{13}C y H_2O en una ampolla sellada y se monitorizó por ^{13}C MAS-NMR. Tras unos minutos

a 90 °C, se comenzó a observar una señal a 156 ppms, que correspondería al intermedio ortoformiato unido al Pt (Figura 7.14), apoyando el mecanismo de reacción postulado en la figura 7.13b. De hecho, el espectro de polarización cruzada todavía muestra esta señal, lo que indica que este intermedio tiene átomos de hidrógeno a 1 o 2 enlaces de distancia. Este mecanismo parece no ser exclusivo para **M6**, sino que otros catalizadores también producen una distribución similar de isótopos. En concreto, con los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Na/SiO₂ se obtienen unos resultados similares como se muestra en la tabla 7.2, por lo que parece que el mecanismo descrito aquí para la WGS podría ser general para otros catalizadores de Pt.

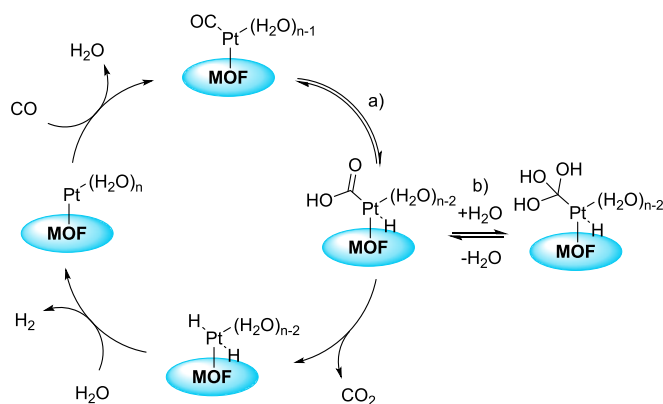


Figura 7.13. Posibles mecanismos para la WGS catalizada por **M6** a través de a) un intermedio formiato reversible o b) un intermedio ortoformiato reversible.

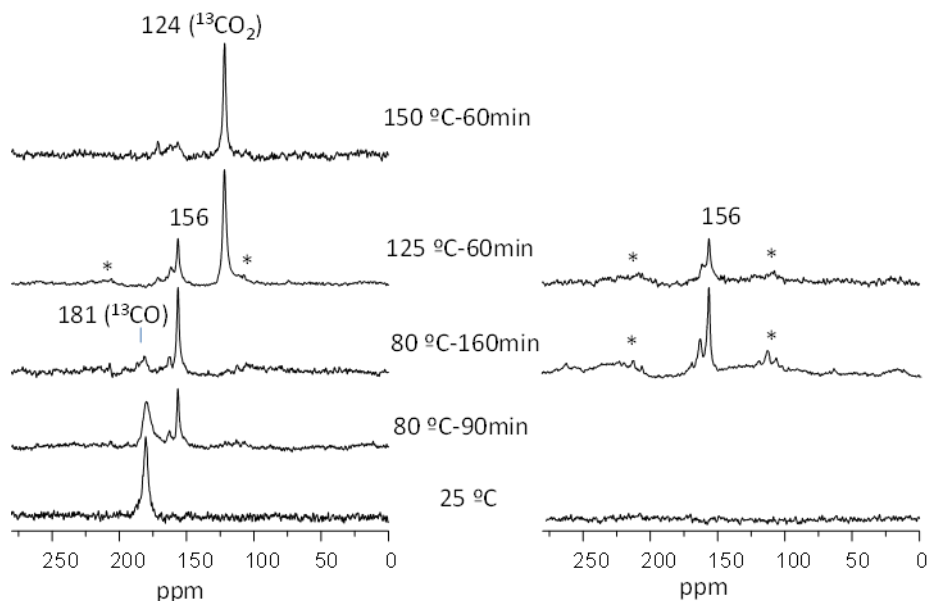


Figura 7.14. ^{13}C MAS NMR (izquierda) y el correspondiente CP-NMR (derecha) de ^{13}CO coadsorbido con agua en **M6** (1:2:1 en Pt), calentado el tiempo y a la temperatura indicadas. * Indica las bandas de rotación.

La figura 7.15 muestra el posible mecanismo de la reacción de WGS a baja temperatura sobre especies de $\text{Pt}_1^{\delta+}$, apoyado por cálculos teóricos por DFT. En primer lugar, la molécula de agua más reactiva, alejada de las paredes del MOF, intercambia un protón con las moléculas de agua en la segunda esfera de coordinación para dar un grupo $-\text{OH}$ sobre el $\text{Pt}_1^{\delta+}$. Estas especies hidroxilo interaccionan con el CO , que se adsorbe y reacciona para dar el intermedio formiato. Esta especie deslocaliza fácilmente su carga e intercambia su protón con el entorno acuoso y puede volver a disociarse para formar CO y $-\text{OH}$ adsorbido, lo que favorece la formación preferente de C^{18}O_2 en los experimentos con H_2^{18}O . El formiato, está en equilibrio con el

ortoformiato mediante la entrada y salida de una segunda molécula de agua. Finalmente, el formiato transfiere el átomo de hidrógeno al $\text{Pt}_1^{\delta+}$ *via* beta eliminación, que libera los productos CO_2 y H_2 tras una reacción del hidruro con moléculas de agua asistida por una segunda molécula de agua de coordinación.

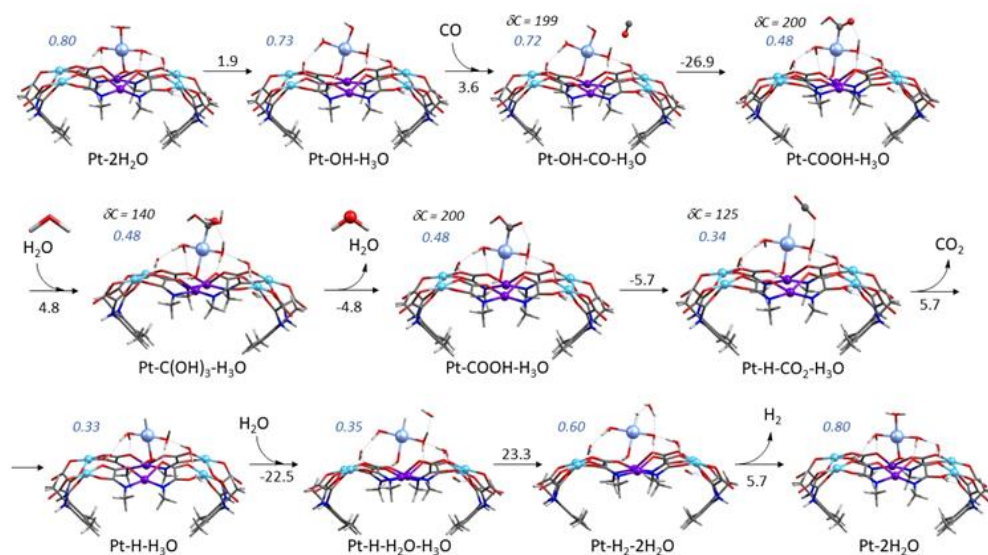


Figura 7.15. Posible mecanismo de reacción de la WGS catalizada por $\text{Pt}_1^{\delta+}$ en M6 apoyada por cálculos DFT. Los números en azul corresponden a la carga neta en el átomo de Pt. Código de colores: $\text{Pt}_1^{\delta+}$, esferas azul oscuro; átomos de oxígeno en rojo, átomos de hidrógeno en blanco, átomos de carbono en gris, Cu esferas azul claro, Ni esferas moradas.

7.5 Conclusiones.

En este capítulo se ha demostrado que es posible sintetizar, a escala de multigramo, un catalizador con especies de platino monoatómicas ligeramente catiónico (**M6**, $\text{Pt}_1^{\delta+}$) dentro de un MOF. Estas especies se encuentran estabilizadas por las interacciones débiles de moléculas de H_2O que rodean al Pt con las paredes del MOF. La caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal (SC-XRD) permite la localización exacta de cada especie, así como la estructura cristalina de la red. También se han empleado otras técnicas de caracterización para confirmar el estado de oxidación de los átomos de Pt, su coordinación y la estabilidad de la estructura tras la reacción. Este catalizador se puede emplear como catalizador modelo para la reacción de la WGS a baja temperatura, presentando una actividad apreciable incluso a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El paso determinante de la velocidad de la reacción es la adsorción (irreversible) del CO sobre el centro de Pt saturado con moléculas de agua. El mecanismo transcurre a través de la formación de un intermedio ortoformiato reversible, lo que permite la incorporación de los dos átomos de oxígeno del agua al CO_2 , que se ha demostrado al llevar a cabo la reacción con H_2^{18}O . Este mecanismo es general para otros catalizadores de Pt soportado descritos previamente. En su conjunto, estos resultados confirman que átomos de Pt ligeramente cargados son muy activos para la reacción de WGS, y también la posible utilidad de especies metálicas de pocos átomos embebidas en MOFs como catalizadores modelo para reacciones de interés.

7.6 Referencias.

1. Flytzani-Stephanopoulos, M.; Gates, B. C., Atomically dispersed supported metal catalysts. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2012**, *3*, 545-574.
2. Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T., Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (8), 1740-1748.
3. Liu, L.; Corma, A., Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**.
4. Yang, M.; Li, S.; Wang, Y.; Herron, J. A.; Xu, Y.; Allard, L. F.; Lee, S.; Huang, J.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Catalytically active Au-O (OH) x-species stabilized by alkali ions on zeolites and mesoporous oxides. *Science* **2014**, *346* (6216), 1498-1501.
5. Jones, J.; Xiong, H.; DeLaRiva, A. T.; Peterson, E. J.; Pham, H.; Challa, S. R.; Qi, G.; Oh, S.; Wiebenga, M. H.; Hernández, X. I. P., Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* **2016**, *353* (6295), 150-154.
6. Cui, X.; Junge, K.; Dai, X.; Kreyenschulte, C.; Pohl, M.-M.; Wohlrab, S.; Shi, F.; Brückner, A.; Beller, M., Synthesis of Single Atom Based Heterogeneous Platinum Catalysts: High Selectivity and Activity for Hydrosilylation Reactions. *ACS Cent. Sci.* **2017**.
7. James, T. E.; Hemmingson, S. L.; Campbell, C. T., Energy of supported metal catalysts: from single atoms to large metal nanoparticles. *ACS Catal.* **2015**, *5* (10), 5673-5678.
8. Farha, O. K.; Hupp, J. T., Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (8), 1166-1175.
9. Kitagawa, S.; Matsuda, R., Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (21-24), 2490-2509.
10. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
11. Fortea-Perez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Perez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E., The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters

with catalytic activity for carbene-mediated chemistry. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (7), 760-766.

12. Liu, H.; Chang, L.; Bai, C.; Chen, L.; Luque, R.; Li, Y., Controllable encapsulation of “clean” metal clusters within MOFs through kinetic modulation: Towards advanced heterogeneous nanocatalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (16), 5019-5023.

13. Ji, S.; Chen, Y.; Fu, Q.; Chen, Y.; Dong, J.; Chen, W.; Li, Z.; Wang, Y.; Gu, L.; He, W., Confined pyrolysis within metal–organic frameworks to form uniform Ru₃ clusters for efficient oxidation of alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (29), 9795-9798.

14. RJ, B. S.; Loganathan, M.; Shantha, M. S., A review of the water gas shift reaction kinetics. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, *8* (1).

15. Vielstich, W.; Yokokawa, H.; Gasteiger, H. A., *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. John Wiley & Sons: 2009.

16. Ratnasamy, C.; Wagner, J. P., Water gas shift catalysis. *Catalysis Reviews* **2009**, *51* (3), 325-440.

17. Zhai, Y.; Pierre, D.; Si, R.; Deng, W.; Ferrin, P.; Nilekar, A. U.; Peng, G.; Herron, J. A.; Bell, D. C.; Saltsburg, H.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Alkali-Stabilized Pt-OH_x Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions. *Science* **2010**, *329* (5999), 1633-1636.

18. Flytzani-Stephanopoulos, M., Gold atoms stabilized on various supports catalyze the water–gas shift reaction. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *47* (3), 783-792.

19. Yang, M.; Allard, L. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Atomically dispersed Au–(OH)_x species bound on titania catalyze the low-temperature water-gas shift reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (10), 3768-3771.

20. Yao, S.; Zhang, X.; Zhou, W.; Gao, R.; Xu, W.; Ye, Y.; Lin, L.; Wen, X.; Liu, P.; Chen, B., Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. *Science* **2017**, *357* (6349), 389-393.

21. Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science* **2003**, *301* (5635), 935-938.

22. Rodriguez, J. A.; Ramírez, P. J.; Asara, G. G.; Viñes, F.; Evans, J.; Liu, P.; Ricart, J. M.; Illas, F., Charge Polarization at a Au–TiC Interface and the Generation of Highly Active and Selective Catalysts for the

Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (42), 11270-11274.

23. Ding, K.; Gulec, A.; Johnson, A. M.; Schweitzer, N. M.; Stucky, G. D.; Marks, L. D.; Stair, P. C., Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts. *Science* **2015**, *350* (6257), 189-192.

24. Grancha, T.; Ferrando- Soria, J.; Zhou, H. C.; Gascon, J.; Seoane, B.; Pasán, J.; Fabelo, O.; Julve, M.; Pardo, E., Postsynthetic Improvement of the Physical Properties in a Metal–Organic Framework through a Single Crystal to Single Crystal Transmetallation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (22), 6521-6525.

25. Cohen, S. M., The postsynthetic renaissance in porous solids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 2855-2863.

26. Liu, L.; Diaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepcion, P.; Corma, A., Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (1), 132-138.

27. Nashner, M. S.; Frenkel, A. I.; Adler, D. L.; Shapley, J. R.; Nuzzo, R. G., Structural characterization of carbon-supported platinum– ruthenium nanoparticles from the molecular cluster precursor PtRu₅C (CO)₁₆. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (33), 7760-7771.

28. Ding, K.; Gulec, A.; Johnson, A. M.; Schweitzer, N. M.; Stucky, G. D.; Marks, L. D.; Stair, P. C., Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts. *Science* **2015**.

29. Kistler, J. D.; Chotigkrai, N.; Xu, P.; Enderle, B.; Praserthdam, P.; Chen, C. Y.; Browning, N. D.; Gates, B. C., A Single-Site Platinum CO Oxidation Catalyst in Zeolite KLTL: Microscopic and Spectroscopic Determination of the Locations of the Platinum Atoms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (34), 8904-8907.

30. Marta, M.; A., R. C. M.; Jesús, F. S.; Alejandro, V. M.; Mercedes, B.; Antonio, L. P.; Avelino, C.; C., H. G. J.; Miguel, L. H.; J., C. J.; Giulio, R.; Alberto, C.; Donatella, A.; Emilio, P., Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall Pt₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6186-6191.

31. Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105* (33), 11623-11627.

32. Kim, H.; Yang, S.; Rao, S. R.; Narayanan, S.; Kapustin, E. A.; Furukawa, H.; Umans, A. S.; Yaghi, O. M.; Wang, E. N., Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. *Science* **2017**, 356 (6336), 430-434.
33. Kalamaras, C. M.; Americanou, S.; Efstathiou, A. M., “Redox” vs “associative formate with –OH group regeneration” WGS reaction mechanism on Pt/CeO₂: Effect of platinum particle size. *J. Catal.* **2011**, 279 (2), 287-300.
34. Cheng, N.; Stambula, S.; Wang, D.; Banis, M. N.; Liu, J.; Riese, A.; Xiao, B.; Li, R.; Sham, T.-K.; Liu, L.-M., Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13638.

8. General conclusions

The synthesis and catalytic application of either isolated or supported platinum clusters and single atoms have been presented on this thesis. The general conclusions that can be extracted from this work can be summarized as follows:

1. It is possible to synthesize platinum clusters with a few atoms from common precursors such as salts and complexes by controlled reduction. The aggregation/reduction step is modulated by using stabilizers like solid supports or by working at high dilution.
2. Platinum clusters are stable in the presence of reagents, products, temperature, etc., and can be stored under ambient conditions.
3. Clusters can be precisely characterized by means of different advanced characterization techniques, in which geometry, atomicity and charge, among others, can be determined.
4. Platinum clusters with a few atoms show higher catalytic activity for a variety of chemical reactions with respect to common catalysts (salts, organometallic complexes, NPs, etc.), and in some cases even with different selectivity, enabling reactions that cannot be carried out with traditional catalysts.

More specific conclusions from the previous chapters can be summarized as follows:

1. Pt₃ clusters, both preformed and generated *in-situ* in the reaction media, catalyze hydrosilylation of terminal alkynes with very high activity (up to 10⁶ h⁻¹) and Markovnikov selectivity, in clear contrast with the traditional Pt catalysts. Those clusters allow the synthesis of

a great variety of α -vinylsilanes and the *one-pot* functionalization of these intermediates to yield high added-value molecules.

2. Hydrosilylation regioselectivity is controlled by the electronic properties of the cluster and by the aggregation between Pt atoms and silane molecules. For example, oxidative addition of the silane over monoatomic Pt catalysts (*anti*-Markovnikov selectivity) goes through a five-member-ring transition state in which two silane molecules form the cycle with the platinum atom (Pt-Si-H-Si-H-Pt). This discovery allows the design of monoatomic Pt catalysts with higher activity and selectivity in alkyne hydrosilylation and related reactions such as alkene hydrosilylation and alcohol dehydrogenative silylation.
3. Pd and Pt clusters with less than 10 atoms, generated *in-situ* or preformed, catalyze cross-coupling reactions (Heck, Suzuki or Sonogashira) in a divergent way depending on the base chosen. This effect is due to the improvement of oxidative addition mediated by clusters, which allows the base to control reaction kinetics, and therefore, selectivity.
4. Pt⁰₂ clusters can be prepared and stabilized inside a MOF through interactions with thioether ligands. These clusters can be characterized by SC-XRD and electronic microscopy techniques, among others, and catalyze low-temperature NH₄CN synthesis, CO₂ methanation and ethylene hydrogenation.
5. Low valent Pt atoms stabilized by hard ligands (H₂O) without retrodonation have been prepared for the first time. These aqueous Pt₁^{δ+} species have been synthesized inside a MOF and stabilized through electrostatic, London and H-bond interactions with the

MOF's walls. Different characterization techniques have been used (SC-XRD, STEM, DFT, etc.) to gain knowledge about these species. This material catalyzes the WGS reaction at low temperature with higher activity than previously reported Pt catalysts because water molecules in the environment of Pt avoid the inhibition caused by CO strong coordination. Moreover, it has been demonstrated that the WGS with Pt catalysts at low temperatures follows an associative mechanism with a reversible attack of -OH to CO to generate an orthoformate intermediate, that collapses to form CO_2 in which both oxygen atoms come from the water.

The results shown on this thesis indicate, on one side, the need of seeking for the real catalytic species in metal-catalyzed chemical reactions since, often, the compounds added at the beginning of the reaction evolve to form other species that are the true catalysts. If the nature of these species is unveiled, it is possible to design more efficient catalysts with improved activity and selectivity, avoiding byproduct formation and saving energy. On the other side, is shown that clusters are very active catalysts because of the low coordination and the homogeneous distribution of active sites, the possibility of the atoms inside the cluster to act cooperatively and the molecular nature of the metal cluster with localized valence orbitals available for external reagents. The results shown here can be relevant for the design of more effective catalysts for industrially relevant chemical processes.

Resúmenes de la tesis

Resúmenes de la tesis

Clústeres y átomos aislados de platino como catalizadores para reacciones químicas de interés industrial.

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo un estudio de los clústeres y átomos aislados de platino como catalizadores para reacciones químicas de interés en la química industrial.

En la reacción de hidrosililación de alquinos se ha demostrado que la selectividad está determinada por las especies activas de platino. Para el caso de la hidrosililación *anti*-Markovnikov, la más habitual, los verdaderos catalizadores son átomos aislados de platino, mientras que para la hidrosililación Markovnikov, son los clústeres de platino triatómico los responsables de la selectividad observada. Se han sintetizado un elevado número de compuestos α -alquenilsilanos y se ha demostrado su versatilidad como intermedios de síntesis. Además, el mecanismo de la reacción parece apuntar a la agregación de átomos de platino con moléculas de silano como parámetro clave para la selectividad de la reacción.

Se pueden emplear clústeres de Pd y Pt de <10 átomos formados *in situ* o preformados como catalizadores para reacciones de acoplamiento cruzado (Heck, Suzuki o Sonogashira) en función de la base empleada, con elevada actividad y selectividad. Esto se debe a una mayor facilidad en la adición oxidativa, lo que permite que la reacción esté controlada por la base.

Por otro lado se han empleado materiales híbridos clúster-MOF o SAC-MOF como catalizadores heterogéneos para reacciones de interés industrial. En primer lugar clústeres de Pt⁰ estabilizados dentro de un MOF se han empleado como catalizadores para las reacciones de formación de NH₄CN, la

metanación de CO_2 y la hidrogenación de olefinas. También se han empleado átomos de platino con bajo estado de oxidación y estabilizadas por ligandos duros (H_2O) sin retrodonación en un MOF como catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS).

Platinum clusters and single atoms as catalysts for industrially relevant chemical reactions.

In this thesis, a study of platinum clusters and single atoms as catalysts for industrially relevant chemical reactions have been carried out.

Selectivity in alkyne hydrosilylation is determined by platinum active species. For *anti*-Markovnikov hydrosilylation, the thermodynamic product, the true catalysts are isolated platinum atoms, while for Markovnikov hydrosilylation, three atom platinum clusters are responsible for the observed selectivity. A big number of α -alkenylsilanes have been synthesized and their versatility as synthetic intermediates demonstrated. Reaction mechanism points to platinum-silane aggregation as key factor for reaction selectivity.

Pd and Pt clusters with <10 atoms either formed *in-situ* or preformed can be used as catalysts for cross-coupling reactions (Heck, Suzuki and Sonogashira) depending on the base, with high activity and selectivity. This is due to an easier oxidative addition, which allows the base to control reaction.

Hybrid materials cluster/SAC-MOF have been used as heterogeneous catalysts for industrially relevant reactions. First, Pt⁰₂ clusters stabilized inside a MOF catalyze NH₄CN formation, CO₂ methanation and olefin hydrogenation. Low valent Pt atoms stabilized by hard ligands (H₂O) without retrodonation have proved to catalyze very efficiently the low-temperature water gas shift reaction.

Clústers i àtoms aïllats de platí com a catalitzadors per reaccions químiques d'interès industrial

En la present tesi doctoral s'ha dut a terme un estudi dels clústers i àtoms aïllats de platí com a catalitzadors per reaccions químiques d'interès en la química industrial.

En la reacció d'hidrosililació d'alquins s'ha demostrat que la selectivitat està determinada per les espècies actives de platí. Per al cas de la hidrosililació *anti*-Markovnikov, la més habitual, els vertaders catalitzadors són àtoms aïllats de platí, mentre que per la hidrosililació Markovnikov, són els clústers de platí triatòmic els responsables de la selectivitat observada. S'han sintetitzat un elevat nombre de compostos α -alquenilsilans i s'ha demostrat la seua versatilitat com intermedis de síntesi. A més, el mecanisme de la reacció pareix apuntar a la agregació d'àtoms de platí amb molècules de silà com a paràmetre clau per a la selectivitat de la reacció.

Es poden emprar clústers de pal·ladi i platí de <10 àtoms formats *in situ* o preformats com catalitzadors per reaccions d'acoblament creuat (Heck, Suzuki o Sonogashira) en funció de la base emprada, amb elevada activitat i selectivitat. Això es deu a una major facilitat en la adició oxidativa, el que permet que la reacció estigui controlada per la base.

Per altra banda s'han emprat materials híbrids clúster-MOF o SAC-MOF com catalitzadors heterogenis per reaccions d'interès industrial. En primer lloc clústers de Pt⁰₂ estabilitzats dins d'un MOF s'han emprat com catalitzadors per les reaccions de formació de NH₄CN, la metanació de CO₂ i

la hidrogenació d'etilè. També s'han emprat àtoms de platí amb baix estat d'oxidació i estabilitzats per lligands durs (H_2O) sense retrodonació en un MOF com a catalitzadors per la reacció de desplaçament de gas de agua (WGS).

Resúmenes de la tesis

Publicaciones

Publicaciones

Publicaciones relacionadas con la presente tesis:

- 1) Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., A Ligand-Free Pt₃ Cluster Catalyzes the Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes with up to 106 Turnover Frequencies. *Chem.--Eur. J.* **2017**, 23 (7), 1702-1708.
- 2) M. Mon, M. A. Rivero-Crespo, J. Ferrando-Soria, A. Vidal-Moya, M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma, J. C. Hernández-Garrido, M. López-Haro, J. J. Calvino, G. Ragazzon, A. Credi, D. Armentano, E. Pardo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6186.
- 3) M. A. Rivero-Crespo, M. Mon, J. Ferrando-Soria, C. W. Lopes, M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma, J.-C. Hernández-Garrido, M. López-Haro, J.-J. Calvino, E. V. Ramos-Fernandez, D. Armentano and E. Pardo, Confined Pt₁¹⁺-water clusters in a Metal-Organic Framework Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction with Waterborne CO₂ Oxygen Atoms. Enviado para publicar.
- 4) Miguel A. Rivero-Crespo, Estefanía Fernández, Irene Domínguez, Paula Rubio-Marqués, Judit Oliver-Meseguer, Lichen-Liu, Jaume Rostoll-Berenguer, María Cabrero-Antonino, Rafael Gavara, Juan C. Hernández-Garrido, Mercedes Boronat, Antonio Leyva-Pérez, Avelino Corma. Base-controlled Heck, Suzuki and Sonogashira reactions catalyzed by ligand-free sub-nanometer palladium or platinum clusters. Enviado para su publicación.

Otras publicaciones:

- 1) Rubio-Marques, P.; Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Perez, A.; Corma, A., Well-Defined Noble Metal Single Sites in Zeolites as an Alternative to Catalysis by Insoluble Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11832-7.
- 2) Oliver-Meseguer, J.; Boronat, M.; Vidal-Moya, A.; Concepción, P.; Rivero-Crespo, M. Á.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A., Generation and Reactivity of Electron-Rich Carbenes on the Surface of Catalytic Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (9), 3215-3218.
- 3) Corma, A.; Leyva-Perez, A.; Rivero-Crespo, M. A., Ligand-free subnanometre gold metal clusters and their applications. In *Catalysis: Volume 30*, The Royal Society of Chemistry: 2018; Vol. 30, pp 21-40.