

**PREPARACIÓN DE NANOCATALIZADORES MONO- Y BIMETÁLICOS  
BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE METALES NO NOBLES.  
APLICACIÓN EN SÍNTESIS ORGÁNICA**

Tesista: **Lucía Inés Rossi Fernández. Área II - Química Orgánica.**

Director: **Gabriel Radivoy. Área II - Química Orgánica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur.**

Codirector: **Viviana Dorn. Área II - Química Orgánica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur.**

La catálisis por metales de transición es un campo de gran relevancia para el ámbito académico-científico e industrial debido a aspectos medioambientales y económicos. Constituye una herramienta crucial en síntesis orgánica debido a su elevada eficiencia, su selectividad, y a la gran variedad de posibilidades de transformación de grupos funcionales.<sup>1</sup> La generación de nanopartículas metálicas (MNPs) de tamaño uniforme ha recibido gran atención en los últimos años, debido a sus características catalíticas únicas, relacionadas con su elevada área superficial y la capacidad de distribución de carga en reacciones de transferencia de electrones. La actividad catalítica depende del tamaño, forma y agentes estabilizantes, siendo estos factores controlados por las condiciones de preparación de las mismas.<sup>2</sup> La catálisis por MNPs no soportadas es considerada en la frontera entre la catálisis homogénea y la heterogénea, pero la inmovilización de MNPs sobre soportes inorgánicos de elevada área superficial permite conseguir una mayor estabilidad y dispersión de las partículas, mejorando su actividad y facilitando el reciclado del catalizador.

Las reacciones de acoplamiento promovidas por metales de transición constituyen una herramienta de suma importancia en síntesis orgánica. La aplicación de nanopartículas de metales nobles, principalmente Pd, en reacciones de formación de enlaces C-C y C-Het. ha sido ampliamente estudiada,<sup>3</sup> sobre todo empleando catalizadores homogéneos. El empleo de catalizadores heterogéneos de metales como Co, Mn e In, que han sido poco o nada estudiados en reacciones de este tipo, representa una alternativa atractiva debido a su menor costo y al bajo o nulo impacto ambiental de estos metales. En cuanto a las estructuras orgánicas de interés, los sistemas cíclicos tensionados como los ciclopropanos y epóxidos, son sumamente interesantes por sus propiedades y reactividad. Forman parte de muchos productos naturales y compuestos sintéticos de importancia biológica. La tensión intrínseca de estos sistemas cíclicos, los transforma en materiales de partida muy reactivos,

para la obtención de productos más complejos, mediante la apertura del anillo, por ejemplo a través de reacciones de alilación selectiva catalizada por metales.

El **objetivo general** de este plan de trabajo se orienta a la preparación de nanocatalizadores mono- y bimetalicos basados en NPs de metales de transición no nobles (CoNPs, MnNPs, CuNPs) y de Indio (InNPs) como metal de post-transición de interés especial, estabilizados por sí mismos o soportados sobre diferentes materiales, para su aplicación en las transformaciones químicas antes mencionadas.

### **Actividades:**

a. Preparación de catalizadores nanoparticulados: a partir de sistemas reactivos del tipo  $\text{MX}_n\text{-Li-Areno}(\text{cat.})$  ( $\text{M} = \text{Co, Mn, Cu, In}$ ;  $\text{Areno} = \text{DTBB: 4,4'-di-ter-butylbifenilo}$ ). Las MNPs fueron generadas en ausencia y en presencia de distintos soportes (carbón activado, óxidos metálicos, materiales mesoporosos) con el objetivo de evaluar su reactividad, recuperación y reutilización. Para luego ser caracterizados morfológica- y fisicoquímicamente a través de diferentes técnicas analíticas (UV, TEM, EDX, XRD, XPS).

b. Reacciones de acoplamiento: Se llevó a cabo un estudio de la actividad catalítica de distintos metales de transición y post-transición nanoparticulados Co, Mn e In, en reacciones de acoplamiento tipo Ullman y Heck en forma de nanocatalizadores mono y/o bimetalicos. Se emplearon alquenos y arilos sencillos o de fácil preparación, como sustratos de partida para estas reacciones.

c. Apertura de epóxidos: Se realizó un estudio de la apertura de epóxidos mediante la reacción de alilación, con bromuro de alilo, catalizada por InNPs y MnNPs. El análisis estructural de los productos de reacción permitirá estudiar la regioselectividad de los procesos catalíticos involucrados.

### **Referencias:**

<sup>1</sup> *Transition Metals for Organic Synthesis*, Eds. M. Beller y C. Bolm, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

<sup>2</sup> *Nanoparticles and Catalysis*, ed. D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

<sup>3</sup> Bej, A., Ghosh, K., Sarkar, A., Knight, D. *RSC Adv.* 2016, 6, 11446.