



**Universidad
Zaragoza**



**Universidad de Zaragoza
Facultad de Ciencias**

**Grado en Química
Curso Académico 2014-2015**

TRABAJO FIN DE GRADO

**PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y SU
APLICACIÓN EN PROCESOS CATALÍTICOS**

AUTORA: María Nerea Tejedor Serrano

DIRECTORA: María Luisa Buil Juan

Departamento de Química Inorgánica

Grupo: Organometálicos y Catálisis

ÍNDICE

	PÁGINA
1. Resumen	4
2. Introducción y antecedentes	6
2.1. Nanopartículas	6
2.2. Estabilización de las nanopartículas	6
2.3. Obtención de nanopartículas metálicas	7
2.4. Caracterización de nanopartículas metálicas	9
2.5. Aplicaciones de las nanopartículas metálicas	10
3. Objetivos y planteamiento	11
4. Resultados y discusión	11
4.1. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (1)	11
4.2. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$ (2)	12
4.3. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (3)	
4.4. Deshidrogenación de NH_3BH_3	13
4.4.1. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (1)	13
4.4.2. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$ (2)	15
4.4.3. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (3)	15
4.5. Preparación y caracterización de nanopartículas de iridio	16
4.6. Actividad catalítica de las nanopartículas generadas	19
5. Parte experimental	23
5.1. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (1)	24

5.2.	Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio [$\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2$] (2)	24
5.3.	Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio [$\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2$] (3)	25
5.4.	Procedimiento general para las reacciones catalíticas de deshidrogenación de amonioborano	25
5.5.	Preparación de nanopartículas $\text{Ir}@\text{[H}_2\text{BNH}_2\text{]}_n$	26
5.6.	Nanopartículas de iridio (0) como catalizadores en reacciones de hidrogenación de arenos y de oxidación de alcoholes	27
5.6.1.	Hidrogenación de benceno	27
5.6.2.	Oxidación de alcohol bencílico	27
5.6.2.1.	Procedimiento de activación de las nanopartículas	27
5.6.2.2.	Procedimiento de las reacciones de oxidación de alcohol bencílico	27
6.	Conclusiones	28
7.	Bibliografía	29
8.	Anexos	31

1. RESUMEN

Se consideran nanopartículas a los agregados de sustancias inorgánicas cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm. Poseen un área superficial muy grande y sus propiedades físicas y químicas difieren a las del metal sólido. Hay que estabilizarlas cinética- y termodinámicamente por agentes protectores, la estabilización puede ser: electrostática, estérica, electroestérica y por ligandos orgánicos o disolventes. La obtención puede ser física (top-down) o química (bottom-up). Los métodos químicos más usados son: reducción química de una sal metálica, descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica de complejos de metales de valencia baja, reducción y desplazamiento del ligando en compuestos organometálicos, deposición del metal en fase vapor, síntesis electroquímica. Para caracterizar las nanopartículas obtenidas se pueden utilizar diversas técnicas, las más usadas son TEM, HRTEM y ED.

Siguiendo los precedentes del grupo y la bibliografía, en este trabajo se han sintetizado nanopartículas de iridio por deshidrogenación de amoniaco-borano realizando un estudio a distintas temperaturas partiendo de compuestos dinucleares de iridio previamente sintetizados. Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado por TEM y ED, llegando a la conclusión de que su tamaño es muy pequeño y por eso no es posible conocer el estado de oxidación en el que se encuentra el metal. Además se ha realizado un análisis por espectroscopía de emisión atómica en plasma ICP para conocer el porcentaje de iridio que contienen. También se les realizó un espectro infrarrojo ATR para comprobar que se había formado poliaminoborano en la deshidrogenación.

Se ha estudiado la actividad catalítica de las nanopartículas en reacciones de oxidación de alcohol bencílico, realizando experiencias activándolas y sin activar, siendo las primeras más rápidas. Sería necesario encontrar unas condiciones de activación óptimas para poder llevar a cabo el proceso. Estas reacciones se siguieron por cromatografía de gases, con la optimización previa necesaria de las condiciones en el instrumento.

Nanoparticles are considered inorganic substances aggregates with size between 1 and 100 nm. They have a large surface area and their physical and chemical properties are different from the solid metal. They must be stabilized kinetic- and thermodynamically by protective agents, the stabilization may be: electrostatic, steric, electrosteric and by organic ligands or solvents. The preparation can be physical (top-down) or chemical (bottom-up). The most used chemical methods are: chemical reduction of a metallic salt, thermal, sonochemical or photochemical decomposition of low valency metals complexes, reduction and displacement of ligand in organometallic compounds, metal deposition in vapor phase and electrochemical synthesis. To characterize the obtained nanoparticles several techniques can be used, the most used are TEM, HRTEM and ED.

Following the precedents of the group and the literature, in this work we have synthesized nanoparticles of iridium by dehydrogenation of ammoniaborane carrying out a study at different temperatures using dinuclear iridium compounds previously synthesized. The nanoparticles obtained were characterized by TEM and ED, concluding that its size is very small and therefore it is not possible to know the oxidation state of the metal. Moreover, they were analyzed by atomic emission spectroscopy in ICP plasma to know the percentage of iridium they have. It was also made an infrared ATR spectrum to check that poliaminoborane was formed in the dehydrogenation.

The catalytic activity of the nanoparticles was examined in oxidation reactions of benzylalcohol, in experiences with activated nanoparticles and with inactivated nanoparticles, the first one was faster. It would be necessary to find optime activation conditions in order to carry out the process. These reactions were followed by gas chromatography, previous optimization of the conditions in the instrument.

2. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

2.1 Nanopartículas

Los agregados de sustancias inorgánicas cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm se denominan nanopartículas, suelen estar rodeados por una sustancia protectora o estabilizadora que se encarga de evitar la aglomeración.¹ Pueden ser hidrofílicas, hidrofóbicas o anfifílicas, dependiendo de si se dispersan en soluciones acuosas, orgánicas o lo hacen en ambas, respectivamente. Suscitan gran interés, por lo que son investigadas en diferentes disciplinas científicas; además, constituyen un puente entre la Química Molecular y la Química del Estado Sólido.

Una de las características más notables de las nanopartículas es que poseen un área superficial extremadamente grande, el número de átomos en el núcleo es comparable o menor a los que se alojan en la superficie. Debido a su pequeño tamaño, es posible modelar sus niveles de energía con el modelo de la partícula en una caja. Las propiedades físicas y químicas observadas en las nanopartículas metálicas difieren de las del metal sólido, dependiendo del tamaño, la geometría, la distancia entre ellas y la naturaleza de la capa estabilizadora, por lo que la determinación de su estructura atómica es crucial para comprender sus propiedades.

2.2. Estabilización de las nanopartículas

Tienen que ser estabilizadas cinética- y termodinámicamente por agentes protectores, porque debido a que su área superficial es muy grande con respecto a su masa, tienen un exceso de energía libre superficial en comparación con su energía de formación, lo que las hace inestables termodinámicamente. Los estabilizadores son los encargados de controlar la velocidad de reducción de los iones y el proceso de agregación de los átomos de metal.¹

Teniendo en cuenta los tipos de capa protectora, la estabilización se clasifica en:

- Electrostática (también conocida como inorgánica o de carga): se adsorben iones en la superficie metálica, de naturaleza electrofílica. Se forma una doble capa eléctrica, que genera fuerzas coulombicas de repulsión entre las partículas.
- Estérica: se rodean los centros metálicos con materiales estéricamente voluminosos, como polímeros y surfactantes, por lo que se evita el contacto directo entre los núcleos de metal. Los polímeros se enlazan de manera débil a las nanopartículas.

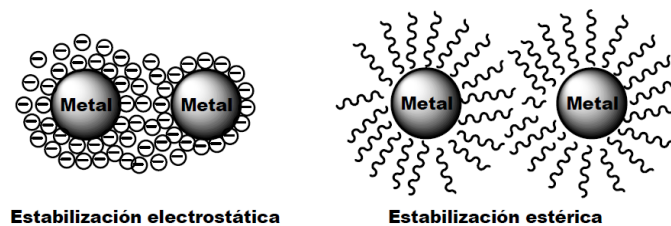


FIGURA 2. Representación esquemática de la estabilización electrostática y estérica

- Electroestérica: se utilizan surfactantes como los haluros de tetraoctilamonio, que quedan enlazados al metal por los haluros, con carga negativa. Las cadenas alquílicas crean una barrera estérica.
- Por ligandos orgánicos y disolventes: los ligandos suelen tener átomos donores como P, N o S; también se utilizan disolventes como THF, alcoholes de cadena larga y compuestos organometálicos.

2.3. Obtención de nanopartículas metálicas

La síntesis de nanopartículas se puede llevar a cabo tanto por métodos físicos como químicos. Los físicos o *top-down* consisten en la división sucesiva del metal sólido de partida para obtener el material nanoparticulado. Las nanopartículas obtenidas de este modo presentan imperfecciones en la superficie, además de distribuciones de tamaño de partícula amplias y tamaños mayores de 10 nm no reproducibles. En los químicos o *bottom-up* se construye el nanomaterial partícula por partícula, se reducen los iones metálicos a átomos neutros con su agregación posterior. Estos procedimientos son más efectivos que los físicos, se obtienen nanopartículas más uniformes y pequeñas.

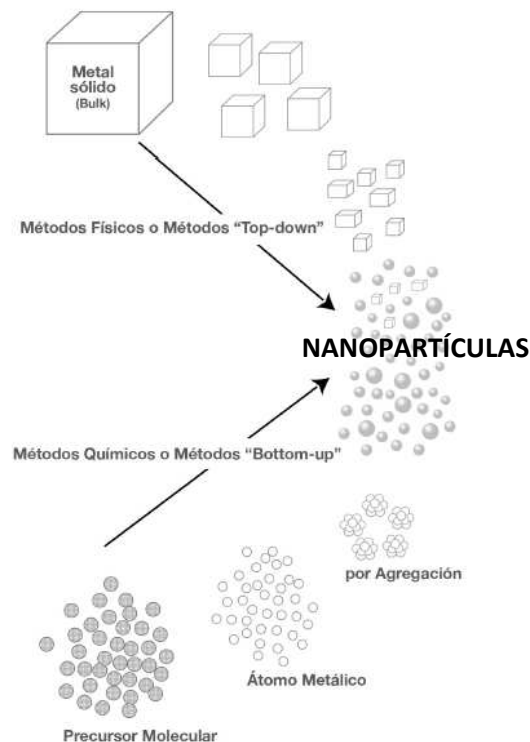


FIGURA 3. *Métodos de preparación de nanopartículas*

En general hay cinco métodos sintéticos principales para la obtención de nanopartículas metálicas:

- Reducción química de una sal metálica: es el método más utilizado. El procedimiento es sencillo, reproducible y escalable, se obtiene una suspensión de partículas estable en el tiempo, nanométricas y homogéneas. Al variar las condiciones de reacción se controla la estructura, el tamaño y la forma de las partículas. Los iones metálicos se reducen a átomos neutros y actúan como centros de nucleación, en los que se evitará la aglomeración con un agente estabilizante. Se puede utilizar una gran variedad de reductores como hidrógeno, borohidruro de sodio, citrato de sodio o alcoholes que actúan también de disolvente. Las nanopartículas obtenidas pueden ser tanto monometálicas como multimetálicas.

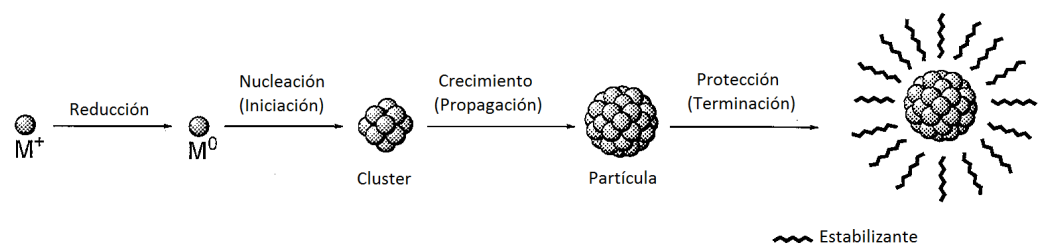


FIGURA 1. *Fases de formación de las nanopartículas*

- Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica de complejos de metales de valencia baja¹: los compuestos organometálicos descomponen a átomos neutros, se utilizan disolventes con alto punto de ebullición. Si no se usa estabilizante, la distribución de tamaño de las nanopartículas es muy amplia.
- Reducción y desplazamiento del ligando en compuestos organometálicos: los complejos de metales en estado de oxidación cero se pueden convertir en suspensiones de metal por la reducción o desplazamiento de los ligandos.
- Deposición del metal en fase vapor: se evaporan a presión reducida metales relativamente volátiles y posteriormente se condensan a baja temperatura con vapores de disolventes orgánicos. Se puede realizar tanto en un reactor rotatorio como en uno fijo. La necesidad de instrumentación y la ausencia de control en el tamaño lo limitan, pero las nanopartículas obtenidas son estables.
- Síntesis electroquímica¹: a gran escala, las nanopartículas obtenidas son de metales de transición, de tamaño controlado gracias a la variación de intensidad que se hace circular. El ánodo es la fuente de metal, que se oxida en presencia de una sal cuaternaria de amonio que actúa de electrolito y agente estabilizante. Los iones generados migran al cátodo y ahí se reducen, obteniendo las nanopartículas que se aíslan en forma de precipitado.

2.4. Caracterización de nanopartículas metálicas

Para caracterizar las nanopartículas obtenidas se pueden utilizar diversas técnicas, algunas de ellas se comentan a continuación. Por microscopía de transmisión electrónica (TEM)² o TEM de alta resolución (HRTEM) es posible observar la imagen formada por los electrones que inciden sobre una capa fina de nanopartículas. Por TEM se puede conocer el tamaño del núcleo metálico, la estructura y la forma de la nanopartícula.³ Utilizando HRTEM, se mejora la imagen obtenida por TEM y por medidas de difracción de electrones (ED) se confirma la naturaleza cristalina y las constantes de las redes de partículas como las distancias interplanares de los anillos de difracción que permiten identificar el material.⁴ A pesar de que son las dos técnicas ideales para la caracterización de nanopartículas presentan limitaciones como los reordenamientos producidos por el haz electrónico, uso de muestras pequeñas por lo que se miden pocas nanopartículas o que la información obtenida es sobre el material seco, no en solución.

Es posible medir las dimensiones del núcleo de las nanopartículas también por microscopía de barrido de túnel (STM), la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), la dispersión de rayos X de

ángulo pequeño (SAXS), la espectrometría de masa ionización-desorción láser (LDI-MS) y la difracción de rayos X en polvo. Para determinar si la síntesis ha concluido se puede utilizar la espectroscopía UV-Vis, por ejemplo por desaparición de bandas características de los compuestos de partida. Para estudiar la superficie de las nanopartículas se ha utilizado la espectroscopía IR y Raman de superficie realizada (SERS). Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se pueden estimar la estequiometría, estado de oxidación y la estructura electrónica de los átomos del material. El análisis elemental y por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) permiten determinar el porcentaje de los elementos en las muestras. Para determinar la fracción orgánica de ligando en las nanopartículas se puede usar el análisis termogravimétrico (TGA). Por último, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se estudia la naturaleza de los ligandos estabilizantes y los átomos metálicos dentro del núcleo.

2.5. Aplicaciones de las nanopartículas metálicas

Las primeras nanopartículas preparadas por el ser humano datan de hace más de 2000 años en aplicaciones como pigmentos para el vidrio y la cerámica, además de para usos terapéuticos.

En la actualidad, las aplicaciones de las nanopartículas son más extensas y en campos diferentes como el de la biología, física y química. Algunas de las aplicaciones en biología son en su uso como receptores moleculares,⁵ biosensores⁶ y para el diagnóstico de ciertas enfermedades.⁷ En el campo de la física, destacan las aplicaciones en micro y nanotecnología,⁸ magnetismo,⁹ como semiconductores,¹⁰ nanocondensadores¹¹ y en ciencia de materiales.

Una de las aplicaciones más importantes es en el campo de la catálisis. Esto es debido a la elevada área superficial y por lo tanto a un porcentaje elevado de átomos accesibles para los sustratos. Entre los metales más estudiado se encuentran Pd, Au, Ru, Rh y Pt, siendo paladio y oro los más frecuentes.

En el grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta investigación, existen trabajos previos en el estudio de la síntesis y aplicaciones de nanopartículas metálicas. Así, se ha encontrado que el complejo $\text{RhCl}[2,6\text{-bis}\{-1\text{-(4-trifluorometilfenil)iminoetil}\}\text{piridina}]$ bajo atmósfera de hidrógeno, da lugar a la formación de nanopartículas pequeñas que catalizan la deshalogenación e hidrogenación de sustratos aromáticos bajo condiciones suaves.¹² Se han utilizado soportes perfluorados para la síntesis de nanopartículas de Rh y Ru que posteriormente han sido utilizadas en reacciones de hidrogenación de arenos en condiciones moderadas.¹³ Recientemente se ha encontrado que el derivado $\text{RhCl}[2,6\text{-bis}\{-1\text{-(4-}$

trifluorometilfenil)iminoetil}piridina] cataliza la deshidrogenación de amoniaco-borano bajo condiciones suaves liberando 1 mol de hidrógeno por mol de amoniaco-borano. En el transcurso de la reacción se produce la formación de nanopartículas de rodio $\text{Rh} @ [\text{H}_2\text{BNH}_2]_n$ soportadas sobre el poliaminoborano formado que catalizan la hidrogenación de N-heterociclos aromáticos.¹⁴

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El objetivo de este trabajo es sintetizar nanopartículas de Ir a partir de complejos organometálicos soportadas sobre poliaminoboranos, generadas en un proceso one-pot que implica; la deshidrogenación de NH_3BH_3 , la reducción del precursor del catalizador a Ir(0) y soporte de las nanopartículas metálicas generadas sobre el poliaminoborano.

Las nanopartículas obtenidas se caracterizarán totalmente mediante técnicas de TEM, ED y análisis elemental por la técnica de Plasma de Inducción Acoplada (ICP).

Se realizará un estudio cuantitativo de la deshidrogenación del NH_3BH_3 a diferentes temperaturas con la bureta de gases, para encontrar las condiciones óptimas para la generación de nanopartículas. Además se propondrá un método de obtención de nanopartículas a mayor escala.

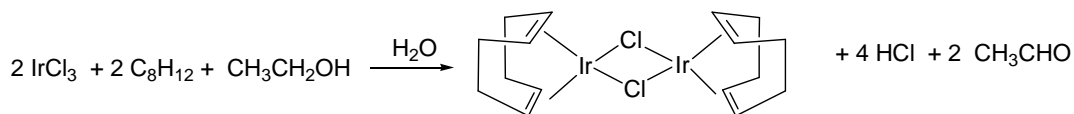
Así mismo se llevarán a cabo estudios preliminares de la actividad catalítica de las nanopartículas obtenidas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (1)

El tratamiento de una disolución de IrCl_3 en H_2O y etanol con dos equivalentes de 1,5-ciclooctadieno (cod), a reflujo durante 24 horas, produce la formación de $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$

(1), (de acuerdo a la ecuación 1)¹⁵, que se aisló, como un sólido de color naranja intenso con un rendimiento de 67,2 % (1,5883 g).



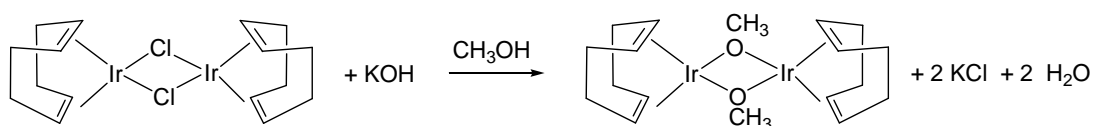
Ecuación 1

La reacción implica la reducción de Ir (III) a Ir (I), el etanol actúa de reductor oxidándose al aldehído correspondiente. Se forma un dímero de iridio con puentes Cl, cada uno de los centros metálicos es planocuadrado.

Los datos espectroscópicos de este compuesto están de acuerdo con la estructura mostrada en la ecuación 1.

4.2. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio [$\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2$] (**2**)

El dímero [$\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2$] (**1**), reacciona con disoluciones de KOH en metanol, durante cinco horas, dando lugar a la formación del derivado [$\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$] (**2**), (de acuerdo a la ecuación 2)¹⁶, que se aisló como un sólido amarillo intenso con un rendimiento de 76,7% (0,7305 g).



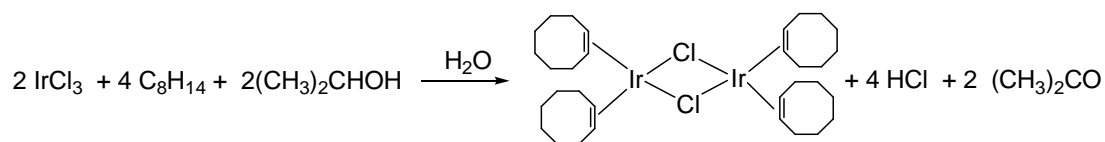
Ecuación 2

En esta reacción se produce la sustitución de los ligandos cloro por los metoxi.

La presencia de los ligandos metoxi está apoyada por la resonancia a 3,23 ppm en el espectro de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 .

4.3. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio [$\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2$] (**3**)

El tratamiento de una disolución de IrCl_3 en 2-propanol y agua con dos equivalentes de cicloocteno (coe), a reflujo durante 3 horas, produce la formación de [$\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2$] (**3**) (de acuerdo a la ecuación 3).¹⁷

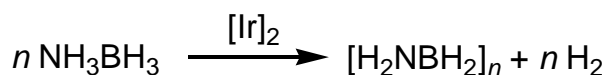


Ecuación 3

Los datos espectroscópicos del compuesto están de acuerdo con la estructura que se muestra en la ecuación 3.

4.4. Deshidrogenación de NH_3BH_3

Se ha estudiado el potencial de los complejos $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**1**), $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**2**) y también de $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**3**) en la reacción de deshidrogenación de amoniacoborano de acuerdo con la ecuación 4. (Los complejos dinucleares de Ir se expresan de manera general como $[\text{Ir}]_2$).



Ecuación 4

4.4.1. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**1**)

La especie $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**1**) promueve la liberación de un mol de hidrógeno molecular por mol de sustrato amoniacoborano (BH_3NH_3) en tetrahidrofurano como disolvente, a 25°C y presión atmosférica constante. La cantidad de hidrógeno formado se ha cuantificado midiendo el volumen desplazado en una bureta de gases rellena con aceite de vaselina. La figura 4 muestra el curso de la deshidrogenación (ecuación XX). Durante el proceso de deshidrogenación se observa el oscurecimiento de la disolución y la formación de un sólido negro-grisáceo insoluble. El espectro de IR en la figura 5 muestra las bandas correspondientes a poliaminoborano¹⁸.

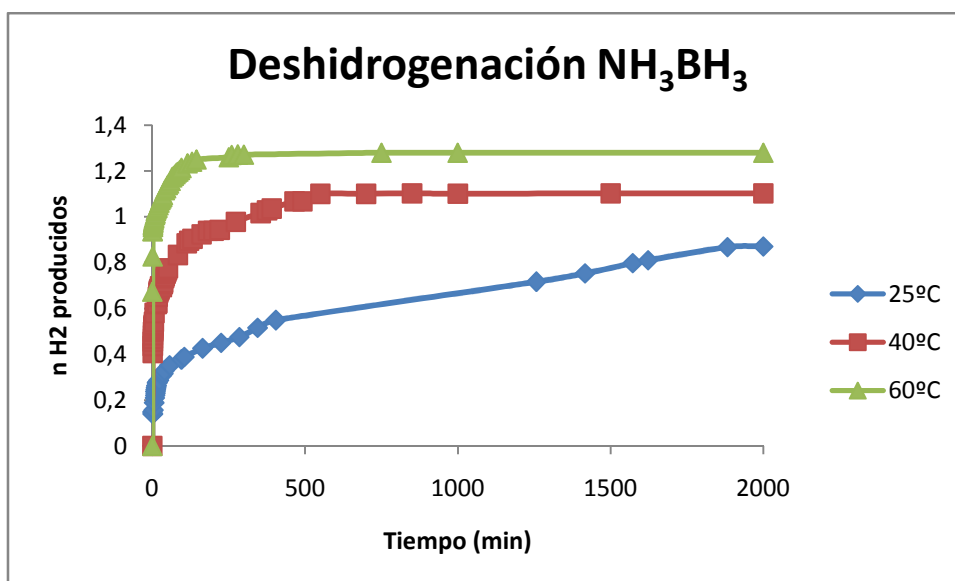


FIGURA 4. Seguimiento de la cantidad de H_2 liberado en la *deshidrogenación de NH_3BH_3 en THF con $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (1).*

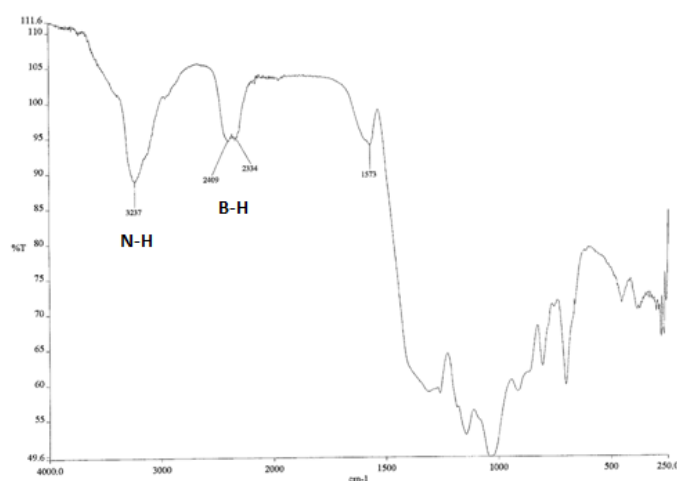


FIGURA 5. Espectro de IR del sólido gris.

Se ha estudiado el proceso de deshidrogenación a distintas temperaturas. La figura 4 muestra el seguimiento de la cantidad de H_2 liberado en la deshidrogenación de amoniaco-borano a 25°C, 40°C y 60°C, observando un aumento en la velocidad del proceso al aumentar la temperatura.

4.4.2. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2](\mathbf{2})$

La especie $[\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2](\mathbf{2})$ también promueve la liberación de un equivalente de hidrógeno molecular por mol de amoníaco-borano, a 25°C y presión atmosférica constante. En la figura 6 podemos ver el curso de la deshidrogenación durante la cual también podemos observar el oscurecimiento de la disolución y formación de un precipitado negro-grisáceo cuyo espectro IR también corresponde a poliaminoborano. (Ver anexo I).

También se ha estudiado el proceso de deshidrogenación de amoníaco-borano a distintas temperaturas (figura 6), observándose también un aumento de la velocidad de reacción al aumentar la temperatura.

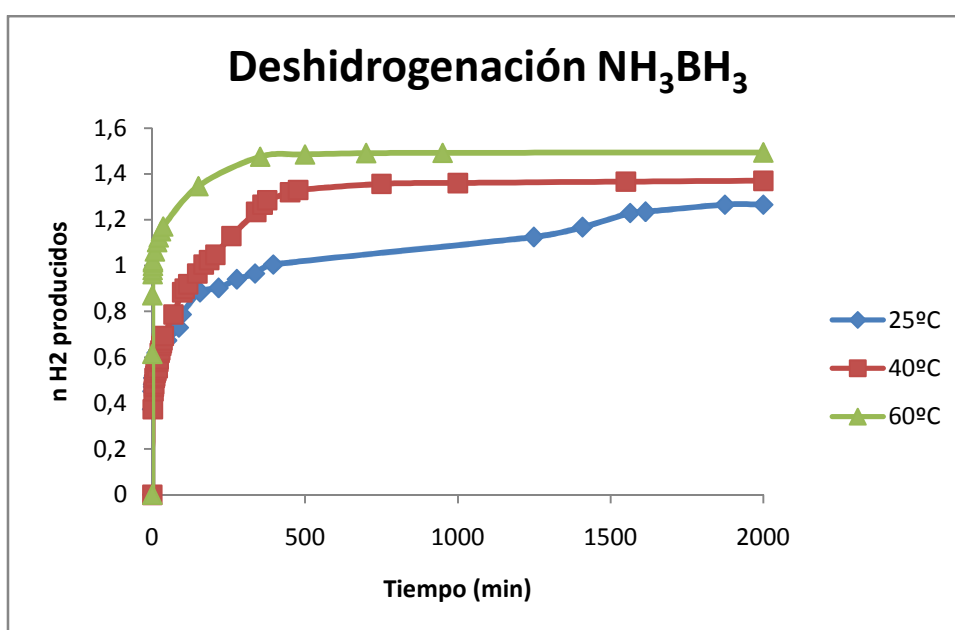


FIGURA 6. Seguimiento de la cantidad de H_2 liberado en la deshidrogenación de NH_3BH_3 en THF con $[\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$.

4.4.3. Deshidrogenación de NH_3BH_3 con $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2](\mathbf{3})$

El estudio de la deshidrogenación de amoníacoborano a 25°C y presión atmosférica constante también se llevó a cabo con el complejo $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2](\mathbf{3})$ observándose en este caso que el proceso es mucho más lento que en los casos anteriores (ver figura 7), por lo que decidimos continuar con el estudio de los complejos $[\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2](\mathbf{1})$ y $[\{\text{Ir}(\text{1,5-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2](\mathbf{2})$.

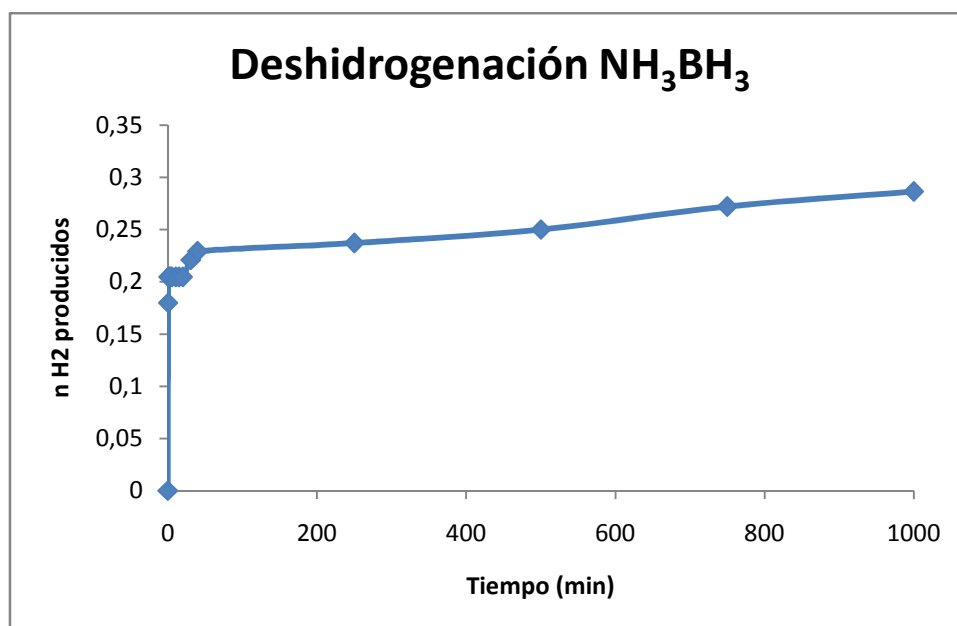
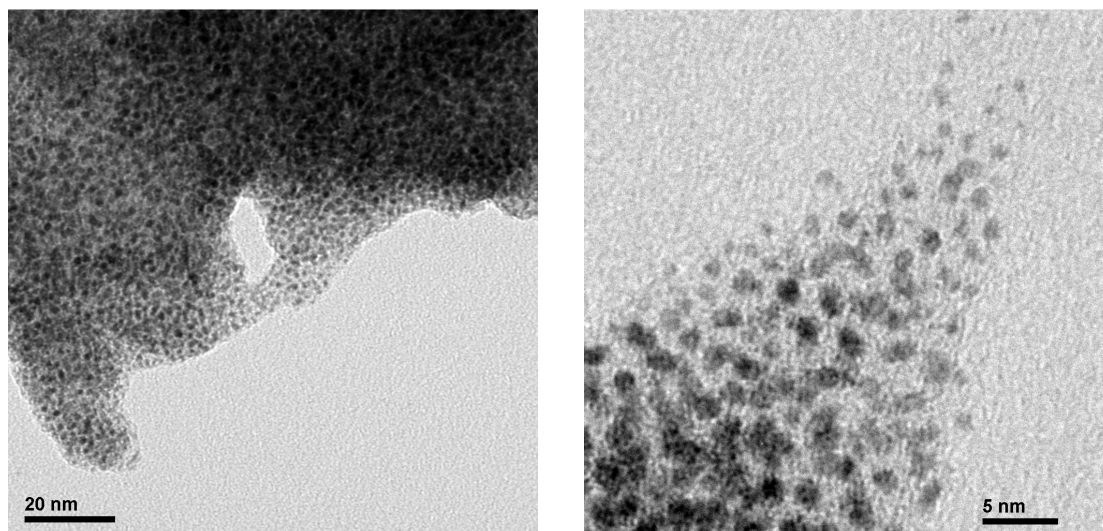


FIGURA 7. Deshidrogenación de NH_3BH_3 partiendo de $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ a 25°C

4.5. Preparación y caracterización de nanopartículas de iridio

En los estudios de deshidrogenación catalítica de amoniacoborano con los complejos $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})_2\}]_2$ (**1**) y $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2\}]_2$ (**2**), prácticamente al instante de la adición del catalizador se observó un cambio de color de la disolución a marrón así como la formación de un sólido negro que poco a poco va volviéndose gris. Estas observaciones, junto con las previamente observadas por el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo¹⁴ y con la creciente utilización de los aminoboranos en la generación de nanopartículas metálicas¹⁹, nos indujo a pensar que se hubieran formado nanopartículas en nuestro matraz de reacción.

Con objeto de estudiar la naturaleza del sólido gris formado se repitió el proceso de deshidrogenación de amoniaco-borano a mayor escala con el complejo $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2\}]_2$ (**2**) dado que ofrece los mejores resultados. Para ello utilizamos el dispositivo descrito en la parte experimental. El sólido gris obtenido fue caracterizado mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). Esta técnica reveló la presencia de nanopartículas muy pequeñas y dispersas homogéneamente con un diámetro medio de $0,981 \pm 0,233$ nm. (Ver figuras 8, 9 y 10).



FIGURAS 8 Y 9. HRTEM de las nanopartículas generadas a partir de $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2](2)$

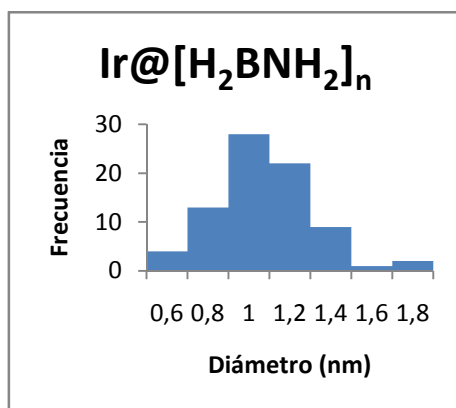
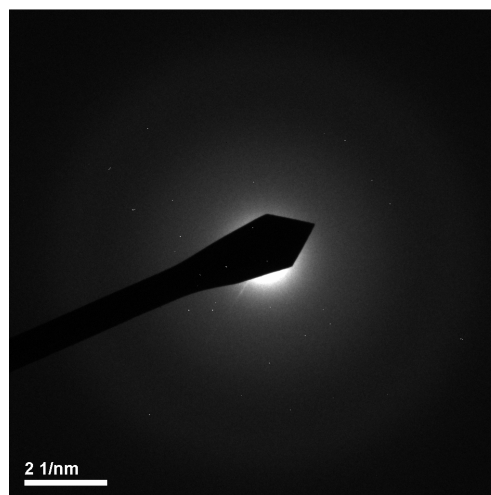
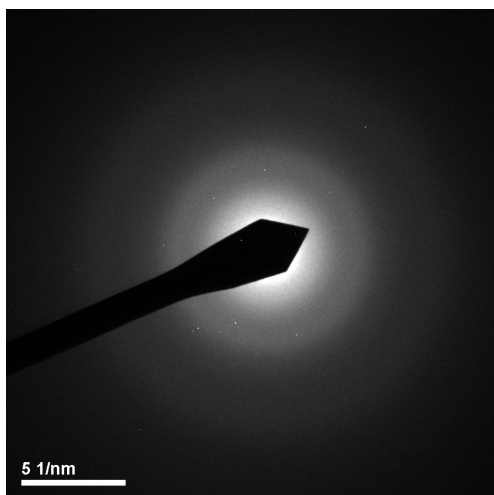


FIGURA 10. Histograma de distribución de tamaño de las Np obtenidas del dímero $\mu\text{-OMe}$

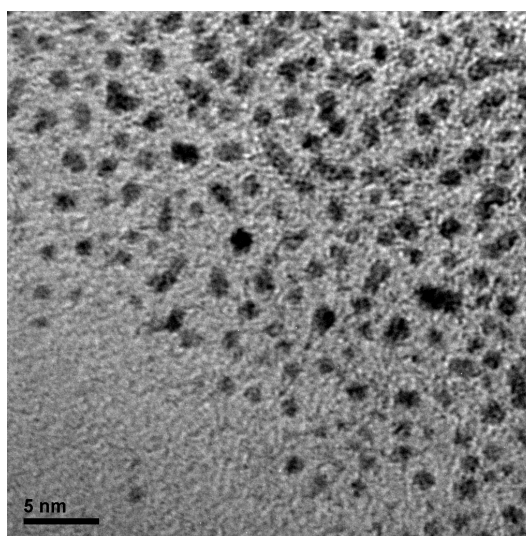
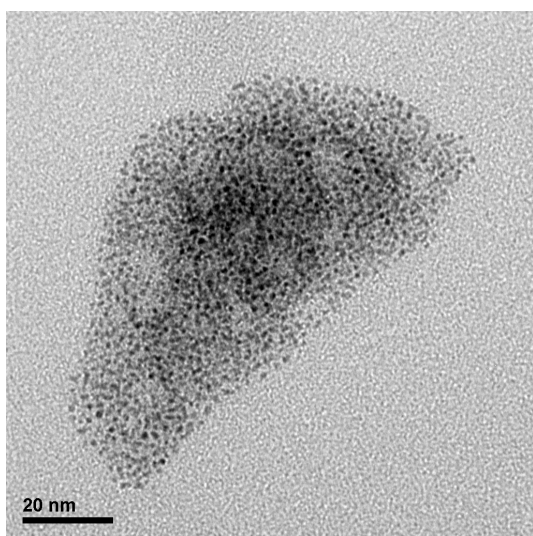
También se realizó un experimento de difracción de electrones (TED – *Transmission Electron Diffraction*). Generalmente, con nanopartículas de tamaño un poco mayor se puede analizar su patrón de difracción, obteniéndose la distancia entre los planos y así valorar el estado de oxidación del metal al comparar con los valores reportados en la literatura. En nuestro caso las nanopartículas de iridio obtenidas eran demasiado pequeñas y no se pudo estudiar el estado de oxidación del metal. (Ver figuras 11 y 12).



FIGURAS 11 Y 12. *TED de las nanopartículas, no concluyentes*

Continuando con la caracterización de las nanopartículas obtenidas se realizaron análisis por la técnica de plasma de inducción acoplada (Inductively Coupled Plasma, ICP) para determinar el porcentaje de iridio en la muestra, obteniéndose un valor de 13,5% Ir.

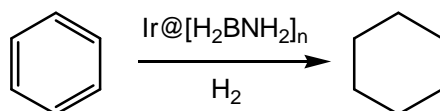
El sólido gris obtenido en la deshidrogenación de NH_3BH_3 con el complejo $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2](\mathbf{1})$ también fue analizada por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) (Figuras 13 y 14) encontrándose nanopartículas muy pequeñas y uniformes con un diámetro medio de $1,098 \pm 0,266$ nm.



FIGURAS 13 Y 14. *TEM nanopartículas generadas a partir de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$*

4.6. Actividad catalítica de las nanopartículas generadas

Debido a los precedentes observados por el grupo de investigación en el que se ha realizado este trabajo sobre la hidrogenación de arenos,^{12, 13} decidimos explorar la actividad catalítica de las nanopartículas generadas $\text{Ir}@[H_2BNH_2]_n$ en la hidrogenación de benceno. (Ecuación 5)



Ecuación 5

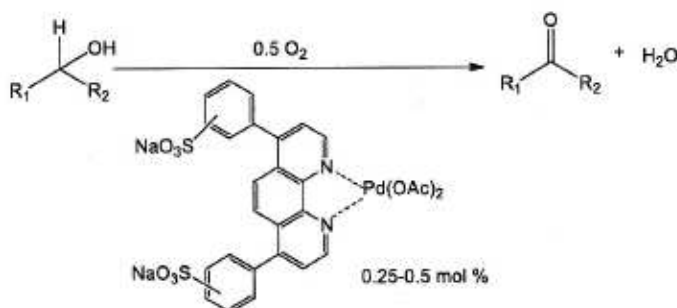
Los resultados no fueron muy prometedores, puesto que tras seis horas de reacción apenas se había consumido un mol de H_2 .

Decidimos llevar a cabo el estudio de la oxidación de alcoholes bencílicos con oxígeno molecular como oxidante. La oxidación de alcoholes a sus correspondientes compuestos carbonílicos es de gran interés a nivel industrial puesto que en muchos casos son importantes precursores de medicamentos, vitaminas y fragancias.¹⁹

Los métodos tradicionales involucran el uso de cantidades estequiométricas de metales pesados en altos estados de oxidación (Fe(III) , Cu(II) , Co(IV) , Pb(IV)) generando grandes cantidades de sales inorgánicas.²⁰

El uso de catalizadores sólidos junto con oxígeno como oxidante, puede ofrecer resultados muy buenos en cuanto a selectividad, seguridad y beneficios económicos y ambientales.²¹

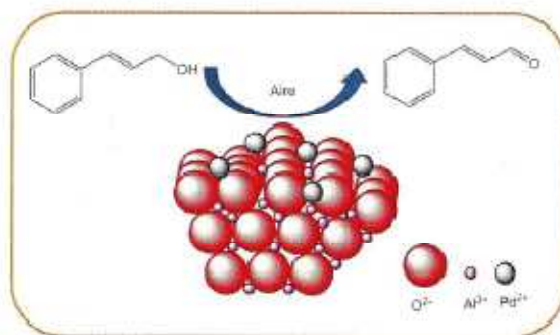
Sheldon y su grupo de investigación fueron pioneros en la obtención de compuestos carbonílicos a partir de alcoholes mediante una oxidación aeróbica catalizada por complejos de paladio (II) (Esquema 1).²²



Esquema 1

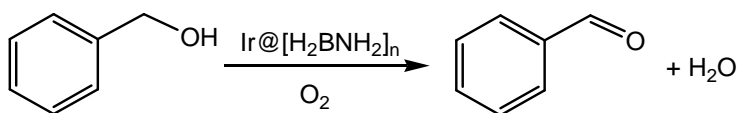
El estudio de diferentes materiales como soporte de catalizadores metálicos puede conducir a la obtención de reacciones de oxidación más rápidas. Por ejemplo, Hackett y colaboradores

han encontrado que con bajas concentraciones de paladio dispersado sobre poros de alúmina se aumenta la velocidad de reacción en la oxidación de alcoholes alílicos (Esquema 2).²³



Esquema 2

Con todo esto en mente y con los resultados encontrados por el grupo de investigación de la Profesora Adelina Vallribera sobre la oxidación de alcoholes bencílicos a aldehídos catalizada por nanopartículas de iridio²⁴ decidimos llevar a cabo el estudio de la actividad catalítica de nuestras nanopartículas de iridio $\text{Ir}@\text{[H}_2\text{BNH}_2\text{]}_n$ en la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído (Ecuación 6).



Ecuación 6

Para poder cuantificar la evolución de la reacción se realizó un calibrado por patrón interno. Se barajaron varios posibles patrones: p-xileno, bifenilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, hexametilbenceno, trifenilmetano, pero todos excepto el p-xileno mostraban algún problema para ser utilizados. Se solapaban con alguno de los tres picos posibles del cromatograma, no aparecían en el cromatograma utilizando el programa seleccionado o reaccionaban con el alcohol bencílico, por lo que se eligió el p-xileno como patrón interno. También hubo que optimizar las condiciones del cromatógrafo llegando a la conclusión de que había que usar el siguiente programa de temperaturas porque era el que mejor resolución de los picos daba:

- Dos minutos a 40°C
- Rampa de 15°C/minuto de 40 a 225°C
- Ocho minutos a 225°C
- T_{DETECTOR} : 250°C
- T_{INYECTOR} : 300°C

Con una rampa mayor los picos salían demasiado juntos, la resolución no era buena. Comenzando a 100°C en vez de a 40°C el pico del p-xileno no se veía porque quedaba dentro del pico del tolueno.

Para preparar las disoluciones de la recta de calibrado, se tuvo en cuenta que la cantidad máxima de benzaldehído que se produciría serían 1,5 mmol porque en la reacción se añaden 1,5 mmol de alcohol bencílico. La concentración máxima en la mezcla de reacción (2 ml) sería 0,75 M y la mínima 0 M. Conociendo la concentración máxima, se prepararon en matraces de 5 ml disoluciones con 0, 25, 50, 75 y 100 % de aldehído y la cantidad complementaria de alcohol bencílico, es decir, 100, 75, 50, 25 y 0 %. Además en todos los matraces se añadió la misma cantidad de p-xileno, 120 µl, y se enrasaron con tolueno. En la siguiente tabla se resume el contenido de los distintos matraces:

	BENZALDEHÍDO			ALCOHOL BENCÍLICO			p-XILENO	
	%	µl	M	%	µl	M	µl	M (en 5ml)
MATRAZ 1	0	0	0	100	390	0,7537	120	0,194
MATRAZ 2	25	95	0,1868	75	280	0,5412	120	0,194
MATRAZ 3	50	190	0,3736	50	200	0,3865	120	0,194
MATRAZ 4	75	290	0,5702	25	100	0,1933	120	0,194
MATRAZ 5	100	380	0,7471	0	0	0	120	0,194

TABLA 1. *Disoluciones recta de calibrado*

Una vez preparadas las disoluciones, se inyectaron en el cromatógrafo dos veces cada una y se tomaron los valores de las áreas de pico y los tiempos de retención. Se representa el área de pico de alcohol o de aldehído dividida por el área del patrón frente a la concentración de alcohol o aldehído dividida por la concentración del patrón. Las rectas obtenidas son:

[Benzaldehído] (M)	[Benzaldehído]/[p-Xileno]	$A_{\text{benzaldehído}}/A_{\text{p-xileno}}$
0	0	0,0446794
0,1868	0,9628866	0,6813552
0,3736	1,9257732	1,5010557
0,5702	2,9391753	2,2813263
0,7471	3,8510309	2,7988085

TABLA 2. *Datos para representar benzaldehído*

[Alcohol bencílico] (M)	[Alc. bencílico]/[p-Xileno]	$A_{\text{alcohol bencílico}}/A_{\text{p-xileno}}$
0,7537	3,8850516	1,4603010
0,3865	1,9922680	0,4815383
0,1933	0,9963918	0,1079025
0	0	0

TABLA 3. Datos para representar alcohol bencílico

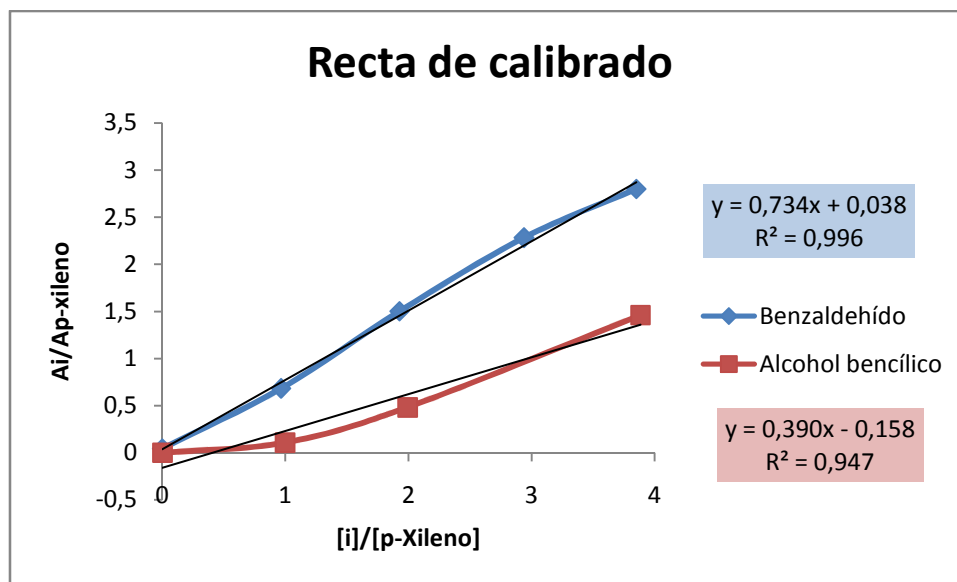


FIGURA 15. Rectas de calibrado

Los tiempos de retención medios de las tres sustancias se resumen en la siguiente tabla:

	p-XILENO	BENZALDEHÍDO	ALCOHOL BENCÍLICO
$t_r(\text{min})$	6,1054	9,9684	14,0965

TABLA 4. Tiempos de retención

Después de construir la recta de calibrado, se pusieron las reacciones en funcionamiento, tanto la catalizada con nanopartículas activadas térmicamente como la de nanopartículas sin activar. Transcurridas cuatro horas se tomó una alícuota de la mezcla de reacción de nanopartículas activadas y se inyectó en el cromatógrafo con las mismas condiciones utilizadas en la recta de calibrado. Una vez obtenido el cromatograma, se integran los picos para obtener su área y su tiempo de retención y se calcula la concentración de benzaldehído en la mezcla de reacción utilizando la recta de calibrado, teniendo en cuenta que la concentración de patrón es 0,485 M. Se procede de igual manera a las 24 horas, pero en este caso ya con las dos mezclas de reacción.

Con las nanopartículas activadas, a las cuatro horas el rendimiento era de 1,54 % y a las 24 horas de 11,69%. En el caso de las no activadas, el rendimiento a las 24 del comienzo de la

reacción era de 0,06%. Por tanto, se llega a la conclusión de que las nanopartículas son más activas como catalizadores si se activan pero quizá la activación realizada no sea la suficiente.

Aunque estos resultados no son muy prometedores, la reacción de oxidación de alcoholes se debería estudiar más en profundidad con el fin de encontrar mejores condiciones de reacción que permitan obtener mejores conversiones en tiempos más cortos. Se debería realizar un estudio de la activación de las nanopartículas a distintas temperaturas y a distinto tiempos de duración, pero por cuestiones de tiempo no ha sido posible llevarlo a cabo durante este TFG.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las operaciones descritas en esta Memoria han sido llevadas a cabo con una rigurosa exclusión de aire empleando técnicas de Schlenk en línea de vacío o en caja seca (MB-UNILAB). Los disolventes se secaron mediante los procedimientos habituales y fueron destilados en atmósfera de argón antes de su uso o bien se recogieron bajo atmósfera de argón de un sistema de disolventes SPS-MBraun. Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y fueron purificados antes de su uso.

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1730 en suspensiones en Nujol entre láminas de polietileno o en estado sólido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflection). Todos los valores se expresan en cm^{-1} .

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 300 MHz. Los desplazamientos químicos (δ expresados en partes por millón, ppm) están referenciados a la señal residual del disolvente presente en el deuterado (^1H).

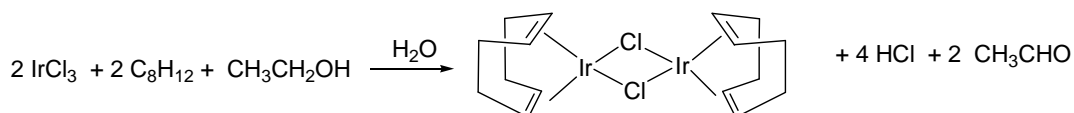
Para el seguimiento de las reacciones de oxidación de alcoholes se utilizó, cromatografía de gases (GC), utilizando un aparato Agilent 4890D con detector de ionizador de llama que utiliza una columna HP INNOWAX de polietilenglicol soportado (25 m \times 0.2 mm, con un espesor de película de 0.4 μm).

Los experimentos de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (TEM) se realizaron en el Servicio Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza con un microscopio electrónico de transmisión de 200KV JEOL JEM-2011. Las muestras se

prepararon depositando una gota de suspensión de las nanopartículas en cloroformo sobre una rejilla de microscopía de cobre recubierta sobre una fina película de carbón y dejada evaporar lentamente. Para medir el diámetro de las nanopartículas se utiliza el programa *Image J*. Los datos obtenidos se expresan en forma de histograma utilizando el programa *Microsoft Excel*.

El análisis elemental (AE) de Ir se efectuó por la técnica de plasma de inducción acoplada (Inductively Coupled Plasma, ICP) en un equipo multicanal Perkin-Elmer Optima 3200RL, en el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza.

5.1. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (1)

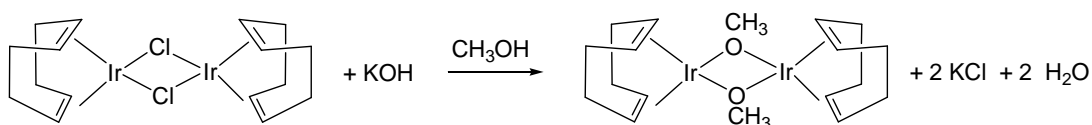


Ecuación 1

Una disolución de IrCl_3 (2,022 g; 6,77 mmol) en 34 ml de etanol y 17 ml de H_2O destilada previamente desoxigenada, se trata con 6 ml de 1,5-ciclooctadieno (cod) (48,92 mmol) desperoxidado haciéndolo pasar por una columna de Al_2O_3 neutra. La mezcla se deja agitar a reflujo durante 24 horas y se observa la formación de un aceite naranja-rojizo. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se añaden 8 ml de metanol frío, provocando la formación de un sólido naranja-rojizo. La disolución fue decantada y el sólido se lavó tres veces más con metanol frío (8, 5 y 5 ml). El sólido se secó a vacío.⁴ Rendimiento: 1,5883 g (67,2 %).

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): 4,26 ppm (m, 8H, protones vinílicos); 1,96 ppm (m, 8H, protones alílicos); 1,18 ppm (m, 8H, protones alílicos). Espectro completo en anexo II.

5.2. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ (2)

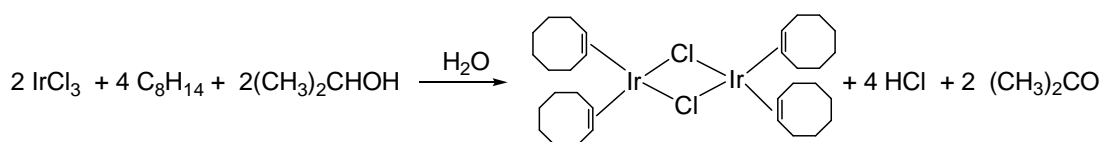


Ecuación 2

Una disolución de $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (1,0000 g; 1,4374 mmol) en 10 ml de MeOH se trata con otra disolución de KOH (0,1692 g; 3,0157 mmol) en 10 ml de MeOH. Nada más añadir el KOH, el contenido del tubo pasa de naranja a amarillo. La mezcla se deja agitar cinco horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añaden 20 ml de H_2O destilada previamente desoxigenada. Se retiran aguas sobrenadantes y se repitió el lavado (3 x 10 ml). Se seca el sólido a vacío toda una noche.⁵ Se obtiene un producto amarillo intenso que debe ser conservado en la caja seca. Rendimiento: 76,7% (0,7305 g).

^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 3,23 ppm (s, 6H, metoxi); 3,53 ppm (m, 8H, protones vinílicos), 2,22 ppm (m, 8H, protones alílicos); 1,39 ppm (m, 8H, protones alílicos). Espectro completo en anexo III.

5.3. Síntesis y caracterización del compuesto de Iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (3)



Ecuación 3

Una disolución de IrCl_3 (2,035 g; 6,82 mmol) en 22 ml de isopropanol y 8 ml de H_2O destilada previamente desoxigenada, es tratada con 4 ml de cicloocteno (coe) (30,78 mmol). Se agita la mezcla a temperatura ambiente para mezclar los componentes y posteriormente a reflujo durante tres horas, observando un cambio de color de rojo oscuro a naranja-amarillento y la formación de un precipitado. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar la mezcla hasta que alcance temperatura ambiente, se filtra y se lava con metanol frío. El sólido se secó a vacío durante cuatro horas.⁶ Rendimiento: 1,3745 g (54,1 %).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): 2,11 ppm (m, 8H, protones vinílicos); 1,86 ppm (m, 16H, protones alílicos); 1,61 ppm (m, 16H, protones alílicos); 1,35 ppm (m, 16H, protones alílicos). Espectro completo en anexo IV.

5.4. Procedimiento general para las reacciones catalíticas de deshidrogenación de amoniacoborano

Bajo atmósfera de argón, una disolución de BH_3NH_3 (37 mg; 1,2 mmol) en 5 ml de THF se introduce en un matraz de 25 ml conectado a una bureta de gases (Afora 516256) unida a un

reservorio de aceite de vaselina. El matraz se sumerge en un baño de agua termostaticado y se agita mecánicamente con la ayuda de un shaker. Una vez que se ha alcanzado la presión de vapor del disolvente, se inyecta a través de un septum de silicona 5 ml de disolución 1, 2 o 3 (0,012 mmol; 2,4 mM) de THF. El transcurso de la reacción se sigue midiendo el volumen de hidrógeno desprendido en función del tiempo hasta su cese.

Las tablas 5, 6 y 7 muestran los detalles experimentales:

T (K)	1 (mg)	1 (mmol)	[1] (mM)	BH ₃ NH ₃ (mg)	BH ₃ NH ₃ (mmol)	[BH ₃ NH ₃] (M)
298,15	8,4	0,012	1,2	37	1,2	0,12
313,15	8,4	0,012	1,2	37	1,2	0,12
333,15	8,4	0,012	1,2	37	1,2	0,12

TABLA 5. Detalles experimentales para la deshidrogenación de amoniacoborano promovida por **1** en una disolución de THF

T (K)	2 (mg)	2 (mmol)	[2] (mM)	BH ₃ NH ₃ (mg)	BH ₃ NH ₃ (mmol)	[BH ₃ NH ₃] (M)
298,15	8	0,012	1,2	37	1,2	0,12
313,15	8	0,012	1,2	37	1,2	0,12
333,15	8	0,012	1,2	37	1,2	0,12

TABLA 6. Detalles experimentales para la deshidrogenación de amoniacoborano promovida por **2** en una disolución de THF

T (K)	3 (mg)	3 (mmol)	[3] (mM)	BH ₃ NH ₃ (mg)	BH ₃ NH ₃ (mmol)	[BH ₃ NH ₃] (M)
298,15	10,8	0,012	1,2	37	1,2	0,12
313,15	10,8	0,012	1,2	37	1,2	0,12
333,15	10,8	0,012	1,2	37	1,2	0,12

TABLA 7. Detalles experimentales para la deshidrogenación de amoniacoborano promovida por **3** en una disolución de THF

5.5. Preparación de nanopartículas Ir@[H₂BNH₂]_n

Bajo atmósfera de argón, 30 ml de una disolución de [Ir(μ-OMe)(η⁴-C₈H₁₂)]₂ (50 mg; 0,075 mmol) en THF se añadió por medio de una jeringa a una disolución de NH₃BH₃ (231,25 mg; 7,5 mmol) en 30 ml de THF contenidos en un matraz de tres bocas provisto de un borboteador. Inmediatamente, la mezcla cambia de color oscureciéndose. La mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente hasta que no se apreció evolución de gas (H₂).

Una vez que la reacción se completó, la suspensión grisácea se centrifugó. La disolución se decantó y el sólido negro-grisáceo se lavó con THF (3 x 2 ml) y se secó con corriente de argón,

obteniéndose 166,4 mg de $\text{Ir} @ [\text{H}_2\text{BNH}_2]_n$. El tamaño de las nanopartículas de Ir fue $0,981 \pm 0,233$ nm determinado por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM)³ por el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales. AE: 13,5 % Ir. IR (ATR) (cm^{-1}): 3223, 2427, 2339.

5.6. Nanopartículas de iridio (0) como catalizadores en reacciones de hidrogenación de arenos y de oxidación de alcoholes

Se realizan pruebas catalíticas con las nanopartículas $\text{Ir} @ [\text{H}_2\text{BNH}_2]_n$ en reacciones de hidrogenación de benceno y de oxidación de alcohol bencílico.

5.6.1. Hidrogenación de benceno

En un experimento tipo, bajo atmósfera de hidrógeno, en un matraz de 25 ml, conectado a una bureta de gases unida a un reservorio de aceite de vaselina se añadieron $\text{Ir} @ [\text{H}_2\text{BNH}_2]_n$ (25,7 mg; 3,5 mg Ir; 0,018 mmol Ir) y 5 ml de isopropanol. El matraz se sumergió en un baño a 60°C y la mezcla se agitó a 500 rpm. Entonces se inyecta benceno (1,2 mmol) a través de un septum de silicona. El transcurso de la reacción se sigue midiendo el volumen de hidrógeno consumido en función del tiempo.

Tras siete horas de reacción, se habían consumido 0,65 mol de hidrógeno.

5.6.2. Oxidación de alcohol bencílico

5.6.2.1. Procedimiento de activación de las nanopartículas

En un matraz de reacción de 50 ml, se adicionan 25 mg de nanopartículas y el sistema se calentó durante dos horas a 135°C en un baño de silicona.

5.6.2.2. Procedimiento de las reacciones de oxidación de alcohol bencílico

En un matraz de reacción de 50 ml, provisto de agitación magnética, se adicionaron 25 mg de $\text{Ir} @ [\text{H}_2\text{BNH}_2]_n$ (3,375 mg Ir; 0,018 mmol Ir), 2 ml de tolueno, 120 μl de p-xileno (0,97 mmol; 0,485 M) y 155 μl de alcohol bencílico (1,5 mmol). Al refrigerante se le acopló un globo de O_2 a 1 atm. El sistema se mantuvo bajo estas condiciones a 100°C durante 24 h.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la deshidrogenación catalítica de amoniaco-borano catalizada por $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**1**), $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (**2**) y también por $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**3**). Hemos encontrado que en todos los casos se libera 1 mol de H_2 por mol de amoniaco-borano. En el caso de utilizar el precursor **3**, el proceso es mucho más lento. Además en las condiciones de reacción se produce la reducción del centro metálico a $\text{Ir}(0)$ y la formación de poliaminoborano, lo que conduce a la generación de un nuevo tipo de nanopartículas de $\text{Ir}(0)$ soportadas sobre poliaminoborano $\text{Ir}@\text{[H}_2\text{BNH}_2\text{]}_n$.

Adicionalmente se han llevado a cabo estudios preliminares sobre la actividad catalítica de las nanopartículas generadas en reacciones de hidrogenación y de oxidación de alcoholes aunque los resultados obtenidos no son muy prometedores.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. b) *Nanoparticles and Catalysis*, D. Astruc; Ed. Wiley-VCH; Weinheim, **2008**.
- (2) D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*, Plenum, New York, **1996**.
- (3) F. Su, Y. Liu, L. Wang, Y. Cao, H. He, K. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 340.
- (4) B. E. P. Beeston, R. W. Home, R. Markham, *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. In *Practical Methods in Electron Microscopy*. Glauvert, A. N. Ed.; North Holland, Amsterdam, **1972**.
- (5) J. J. Storhoff, R. Eghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959.
- (6) M.-Q. Zhu, L.-Q. Wang, G. J. Exarhou, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2656.
- (7) H. Q. Zhao, L. Lin, J. R. Li, J. A. Tang, M. X. Duan, L. Jiang, *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 321.
- (8) Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, C. M. Lieber, *Science* **2003**, *302*, 1377.
- (9) V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.
- (10) G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 181.
- (11) J. J. Petroni, J. F. Hicks, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5565.
- (12) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, S. Niembro, M. Oliván, L. Orzechowski, C. Pelayo, A. Vallribera, *Organometallics* **2010**, *29*, 4375
- (13) S. Niembro, S. Donnici, A. Shafir, A. Vallribera, M. L. Buil, M. A. Esteruelas, C. Larramona, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 278
- (14) *Manuscrito enviado a publicar.*

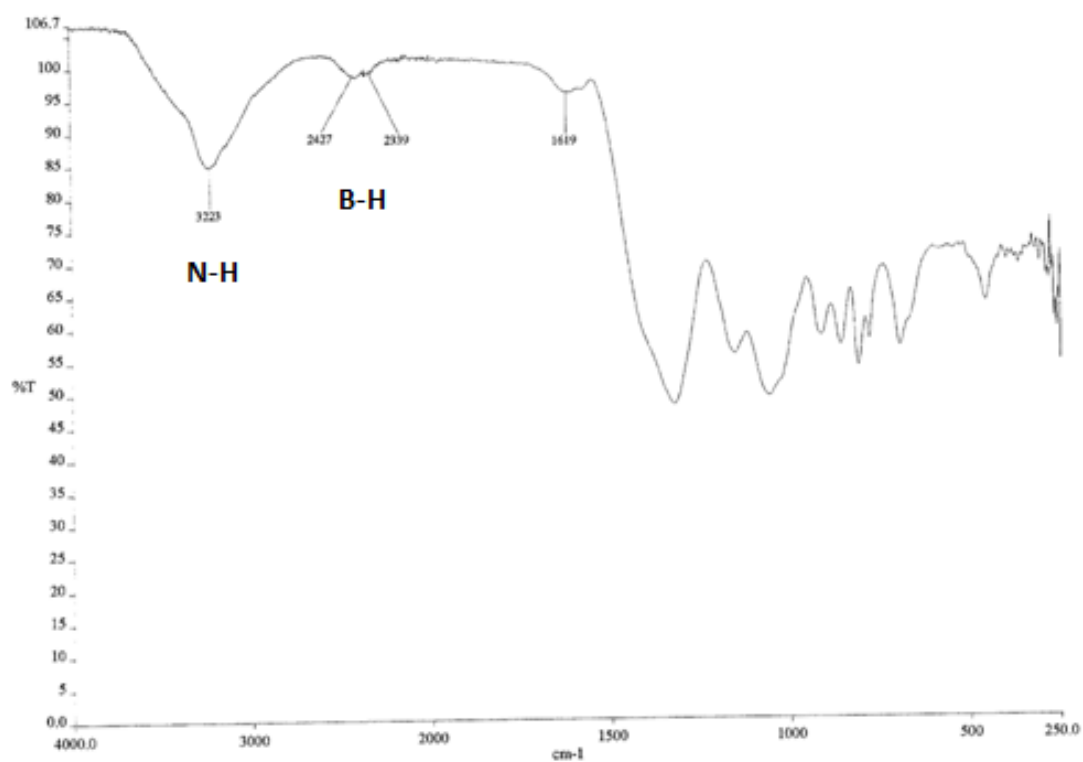
- (15) J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.***1974**, *15*, 18
- (16) R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.***1985**, *23*, 126
- (17) J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.***1974**, *15*, 19
- (18) (a) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.***2008**, *47*, 6212. (b) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Frierich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Gönne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332.
- (19) (a) K. Alfonsi, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, D. A. Perry, *Green Chem.* **2008**, *10*, 31. (b) A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. García *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6666.
- (20) R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1825.
- (21) J. Piera, E. Backvall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *19*, 3506.
- (22) G. J. Brink, I. Arends, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.***2002**, *344*, 355.
- (23) S. E. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593.
- (24) L. Santacruz, *Tesis doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.

8. ANEXOS

8.1. Anexo I

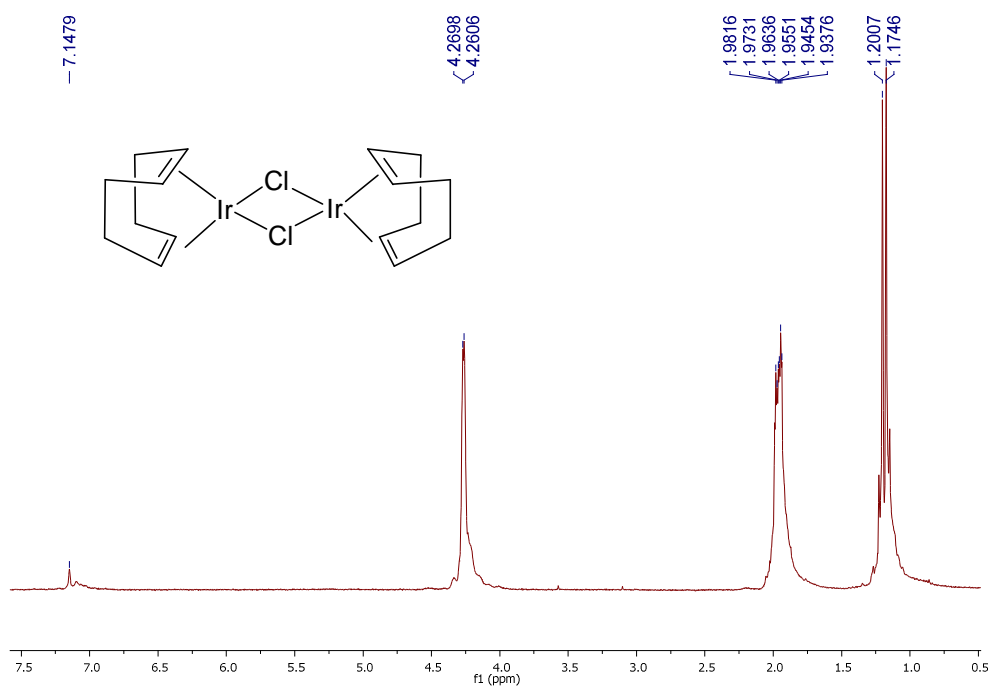
Espectro IR (ATR) del sólido obtenido en la deshidrogenación de NH_3BH_3 catalizada por

$[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$ (2)



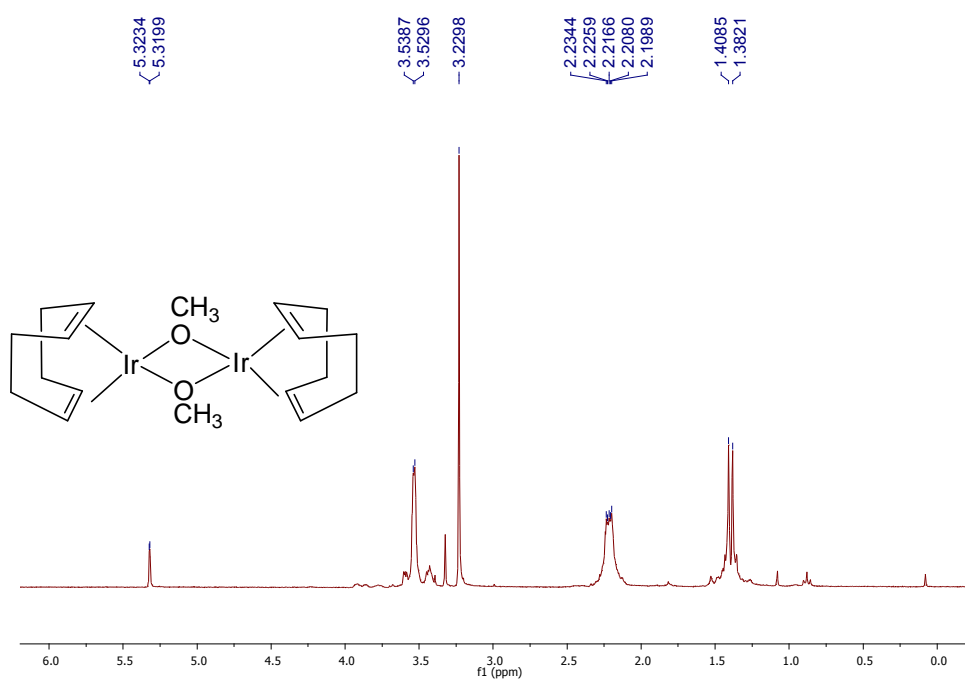
8.2. Anexo II

^1H RMN del compuesto $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**1**) en C_6D_6 a 298K



8.3. Anexo III

^1H RMN del compuesto $[\{\text{Ir}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})\}_2]$ (**2**) en CD_2Cl_2 a 298K



8.4. Anexo IV

^1H RMN del compuesto $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})\}_2](\mathbf{3})$ en CDCl_3 a 298K

