

## **SINTESIS DE NANOPARTICULAS METÁLICAS EN SISTEMAS ACUOSOS. UTILIZACIÓN DE $\beta$ CD-FUNCIONALIZADAS Y LIQUIDOS IONICOS COMO ESTABILIZANTES.**

**Martínez Pignoux, María Paula**

*Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL) UNL – CONICET. Laboratorio de Físicoquímica Orgánica,  
Facultad de Ingeniería Química, UNL.*

**Área:** Ciencias exactas

**Sub-Área:** Química

**Grupo:** X

**Las Palabras clave:** Nanopartículas de Paladio,  $\beta$ -ciclodextrinas, líquidos iónicos.

### **Introducción**

Actualmente la tecnología tiende a desarrollarse a escala nanodimensional debido a las ventajas que presentan las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales, siendo una de las aplicaciones más importantes como nanocatalizadores.

En sistemas acuosos se requieren agentes estabilizantes que prevengan la aglomeración de las nanopartículas metálicas (MNPs). Para esto se debe tener en cuenta que las MNPs van a interactuar preferentemente con las especies ricas en electrones presentes en el medio. Mediante la utilización de Líquidos Iónicos (LIs) o  $\beta$ -ciclodextrinas ( $\beta$ CD) se pueden preparar fácilmente NPs estables de metales de transición por métodos de reducción sencilla de metales (M) disueltos en LIs, y descomposición de complejos organometálicos en el estado de oxidación formal cero, entre otros,<sup>1</sup> donde se produce una reacción entre un compuesto precursor del metal disuelto en un medio estabilizante de las NPs en la presencia de un agente reductor como hidrógeno, Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

En esta dirección, resulta interesante explorar la síntesis de NPs de paladio a través de la reducción química del metal con  $\text{NaBH}_4$  en sistemas acuosos, evaluando la influencia de distintos estabilizantes de diferente naturaleza química como las  $\beta$ CD y los LIs. Posteriormente es de gran interés evaluar el rol de las mismas como catalizadores en reacciones modelos que aporten a la “descontaminación ambiental” como por ejemplo la reducción de nitrocompuestos aromáticos en agua.

### **Materiales y Métodos**

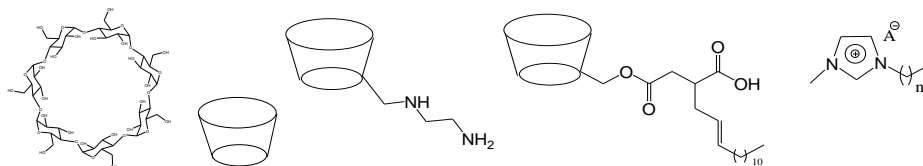
*Sistemas acuosos.* Estabilizantes seleccionados:  $\beta$ CD,  $\beta$ CDNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,  $\beta$ CDMOD14, y LIs imidazólicos formados por el catión 1-alkil-3-metilimidazolio

Proyecto: Síntesis de nuevos materiales iónicos sobre la base estructural de líquidos ionios. Correlación entre la estructura de estos materiales, sus propiedades fisicoquímicas y las tareas específicas para lo que fueron diseñados. PIC-UNL N° 50420150100023LI CAI+D Año 2016-2019 HCS N°243/16

Director del proyecto: Adam, Claudia.

Director de práctica extracurricular de investigación: Bravo, Ma. Virginia.

( $C_n\text{mim}$ ) con Bromuro y Tetrafluoroborato  $[\text{Br}]/[\text{BF}_4]$  como contraiones, donde  $n = 4, 8, 10$  y  $12$ . (Figura 1).



**Figura 1.** Estructura de la  $\beta\text{CD}$ ,  $\beta\text{CDNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\beta\text{CDMOD14}$ ,  $C_n\text{mimA}$  ( $n = 4, 8, 10, 12$  -  $[\text{A}] = [\text{Br}]/[\text{BF}_4]$ ) Complejo organometálico  $\text{Pd}-C_{12}\text{mimBr}$ . En la preparación de las soluciones precursoras de PdNPs fue observada la formación de un complejo organometálico en presencia de LI, cuya estructura fue explorada por diferentes técnicas. Se realizaron las titulaciones por espectroscopía UV-vis de soluciones acuosas de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-4}$  M con concentraciones variables de LIs ( $[\text{C}_{4-8-10-12}\text{mim}][\text{Br}]/[\text{BF}_4]$ ) y de Bromuro de sodio ( $\text{NaBr}$ ). Por resonancia magnética nuclear (RMN) se determinaron los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y de HSQC para soluciones de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-3}$  M a distintas  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Br}]$ .

**Síntesis de PdNPs.** La reacción se desarrolló en sistemas acuosos por el método químico de reducción con  $\text{NaBH}_4$  a partir de Cloruro de Paladio ( $\text{PdCl}_2$ ), a  $25^\circ\text{C}$ . Se logró solubilizar una  $[\text{PdCl}_2]$  en agua de  $10^{-3}$  M con un 2% de Acetonitrilo ( $\text{AcN}$ ), 2 hs. de sonicación y agitación por 24 hs; se añadieron 0,5 ml de solución de  $\text{NaBH}_4$  0,2 M a una solución de 10 ml de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-3}$  M en agua, conteniendo diferentes cantidades de estabilizantes. La solución cambió de aspecto rápidamente a color negro al mezclar los reactivos, la misma se mantuvo 24 hs con agitación magnética a  $25^\circ\text{C}$ . Posteriormente las NPs fueron caracterizadas por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).

**PdNPs como nanocatalizadores.** La reacción de reducción de 4-nitrofenol (PNF) fue desarrollada en una cubeta de cuarzo, monitoreada y cuantificada por Espectroscopía UV-vis en un rango de 220 a 700 nm a  $25^\circ\text{C}$ . Se añadieron 0,3 ml de una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  0,1 M en cubeta de cuarzo conteniendo 25,5  $\mu\text{l}$  de una solución de PNF 0,011 M y 2,5 ml de agua bidestilada. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento agregando además una alícuota de una suspensión de PdNPs preparadas en  $1,7 \times 10^{-4}$  M de  $\beta\text{CDMOD14}$  y  $10^{-3}$  M de  $C_{12}\text{mimBr}$ .

## Resultados y Discusión

**Soluciones precursoras:** En primer lugar, el espectro UV-vis de las soluciones precursoras de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-3}$  M no mostró cambios en presencia de las diferentes  $[\beta\text{CD}]$  de  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  M, y tampoco ante cambios de T. Contrariamente, para las soluciones precursoras de PdNPs en presencia de ciertos LIs fue observada la formación de un complejo organometálico, de color anaranjado fuerte.

*Análisis del Complejo organometálico Pd-C<sub>12</sub>mimBr:* La formación del complejo organometálico tuvo lugar para los LIs C<sub>8-12</sub>mimBr, en cambio para los LIs C<sub>4</sub>mimBr y C<sub>4-12</sub>mimBF<sub>4</sub> el espectro de PdCl<sub>2</sub> 10<sup>-3</sup> M no mostró cambios.

Para analizar la estructura del complejo se realizaron las titulaciones por espectroscopía UV-vis de soluciones acuosas de PdCl<sub>2</sub> 10<sup>-4</sup> M a diferentes [C<sub>4-12</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>] por debajo y por encima de su concentración micelar crítica (CMC) y de NaBr. Por resonancia magnética nuclear (RMN) se determinaron los espectros de RMN-H<sup>1</sup> y de HSQC para soluciones de PdCl<sub>2</sub> 10<sup>-3</sup> M a distintas [C<sub>12</sub>mim][Br].

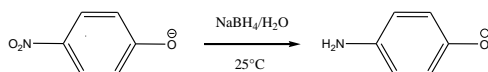
En base a la bibliografía consultada<sup>2</sup> y a los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas, se propone la estructura del complejo como no carbenoide formado por PdCl<sub>2</sub> en presencia de C<sub>12</sub>mimBr en CHCl<sub>3</sub> y en agua.

*Síntesis de PdNPs:* En la síntesis de PdNPs llevada a cabo en ausencia de estabilizantes se observó la precipitación y / o aglomeración del metal en agua. La estabilización observada en ciertos casos podría atribuirse a que estabilizadores presentan características anfífilas y forman agregados del tipo micelares en solución acuosa. En los casos de los LIs C<sub>10</sub>mimBr y C<sub>12</sub>mimBF<sub>4</sub> la estabilización solo se da para concentraciones mayores a su CMC, mientras que para βCDMOD14 y C<sub>12</sub>mimBr se da a concentraciones tanto menores como mayores a sus respectivas CMC.

*Caracterización de las PdNPs:* Las PdNPs se caracterizaron por TEM a 25°C, a través de los cuales se determinó el diámetro (d) de partícula. Los diámetros obtenidos para las PdNPs estabilizadas en C<sub>12</sub>mimBr se encuentran alrededor de los 3nm y las estabilizadas en βCDMOD14 alrededor de los 6nm.

*PdNPs como nanocatalizadores. Reducción de Nitrocompuestos:* En este trabajo se seleccionó la reducción del PNF a 4-aminofenol (AF) como sistema modelo (Esquema 1) para evaluar el comportamiento de las NPs como nanocatalizadores. El proceso catalítico se monitorizó mediante espectroscopia UV-vis.

En ausencia de PdNPs, la mezcla de PNF y NaBH<sub>4</sub> muestra un fuerte pico de abs ~ 400 nm, correspondiente a la formación de iones nitrofenolato en condiciones básicas, la reacción en estas condiciones presentó una disminución de la abs a 400 nm desde 1,150 hasta 0,084 en un tiempo total de 50 minutos, mientras que a los 10 minutos de reacción la abs<sub>400</sub> fue de 0,906 (ΔAbs<sub>400</sub>= 0,244).



Esquema 1. Reacción de reducción de nitrocompuestos aromáticos

Después de la adición de 30 μl de suspensión de PdNPs al sistema de reacción, un nuevo pico de abs apareció a 298 nm (Figura 2a) y aumentó progresivamente en

intensidad acompañado de una disminución en la intensidad de abs de PNP, este nuevo pico se atribuye a la abs típica de AF. La Figura 2b muestra la actividad catalítica de las PdNPs $_{\beta\text{CDMOD14}}$  preparadas a una  $[\beta\text{CDMOD14}]$  de  $1,7 \times 10^{-4}$  M. Los resultados experimentales indicaron que a los 10 minutos de añadirse las PdNPs $_{\beta\text{CDMOD14}}$  la  $\text{abs}_{400}$  disminuyó de 1,166 a 0,181 ( $\Delta\text{Abs}_{400} = 0,985$ ), mientras que con las PdNPs $_{[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Br}]}$  disminuyó de 1,073 a 0,694 ( $\Delta\text{Abs}_{400} = 0,379$ ).

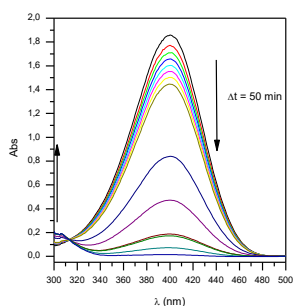


Figura 2a. Espectros de Abs UV-vis. PNF. Reducción de PNF con  $\text{NaBH}_4$  sin NPs en  $\text{H}_2\text{O}$

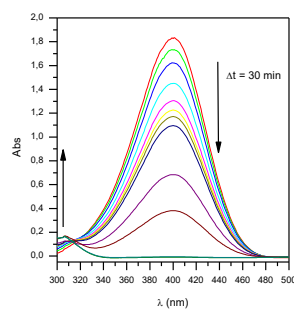


Figura 2b. Espectros de Abs UV-vis. Reducción de PNF con  $\text{NaBH}_4$  con PdNPs $_{\beta\text{CDMOD14}}$  en  $\text{H}_2\text{O}$

## Conclusiones

- ✓ Tanto la funcionalización de las  $\beta\text{CD}$  y de los LIs como el contraión de estas sales resulto crucial para la correcta estabilización de las PdNPs en medios acuosos, dando buenos resultados solo para,  $\text{C}_{10}\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_{12}\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_{12}\text{mimBF}_4$  y  $\beta\text{CDMOD14}$ .
- ✓ El  $\text{C}_{12}\text{mimBr}$  forma un complejo no carbenoide precursor de las NPs con la especie  $\text{Pd}^{+2}$  del tipo  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_2[\text{PdBr}_4]$ . Este complejo aumenta la solubilidad del  $\text{PdCl}_2$  en los sistemas acuosos previo a la síntesis de las NPs, teniendo posiblemente influencia directa en el tamaño de las mismas.
- ✓ En la reacción modelo resultó evidente la actividad catalítica de las PdNPs tanto para las preparadas en  $\beta\text{CDMOD14}$  como en  $\text{C}_{12}\text{mimBr}$  con respecto a la reacción en ausencia de las mismas, observándose una mayor catálisis para las PdNPs $_{\beta\text{CDMOD14}}$  con respecto a las preparadas en el LI.

## Bibliografía

1. Dupont, J., Fonseca, G. S., Umpierre, A. P., Fichtner, P. F., & Teixeira, S. R. (2002). Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16), 4228-4229.
2. Harris, C. M., Livingstone, S. E., & Stephenson, N. C. (1958). 740. The preparation and structure of halogen-bridged anionic complexes of bivalent palladium and platinum. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3697-3702.