

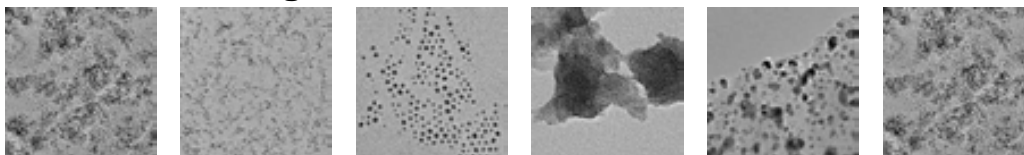


UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA  
Facultat de Ciències. Departament de Química

**Nanopartícules metàl·liques suportades en  
materials altament fluorats i la seva  
aplicació com a catalitzadors reutilitzables**

**Sandra Niembro Puiggené**

**Tesi doctoral  
Programa de Doctorat en Química**



**Directors:**

**Dra. Adelina Vallribera Massó**

**Dr. Alexandr Shafir**

**2010**





UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Escola de Postgrau

Departament de Química

# **Nanopartícules metàl·liques suportades en materials altament fluorats i la seva aplicació com a catalitzadors reutilitzables**

Memòria presentada a l'Escola de Postgrau de la Universitat Autònoma de Barcelona per optar al grau de Doctor en Química, per

**Sandra Niembro Puiggené**

Revisada pels Directors:

**Dra. Adelina Vallribera Massó**

**Dr. Alexandr Shafir**

Cerdanyola del Vallès, juny de 2010





---

**ÍNDEX**


---

Pròleg	i
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
1.1 Compostos altament fluorats	1
1.1.1 Propietats físiques	1
1.1.2 Propietats químiques	2
1.1.3 Obtenció de compostos aromàtics amb cadenes polifluorades	2
1.1.4 Aplicacions	6
1.1.5 Catàlisi bifàsica orgànica-fluorada	7
1.1.6 Precedents en el grup de recerca	8
1.2 Nanopartícules metàl·liques	12
1.2.1 Estabilització de les nanopartícules	12
1.2.2 Síntesi de les nanopartícules metàl·liques	13
1.2.3 Caracterització de les nanopartícules metàl·liques	14
1.2.4 Aplicacions	16
1.2.5 Nanopartícules metàl·liques estabilitzades per compostos altament fluorats	19
<b>2. OBJECTIUS</b>	<b>25</b>
<b>3. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>27</b>
3.1 Nanopartícules metàl·liques com a catalitzadors	27
3.1.1 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per compostos altament fluorats	27
3.1.1.1 Preparació de sulfurs aromàtics altament fluorats	27
3.1.1.2 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats	33
3.1.1.3 Reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per pal·ladi	36
3.1.1.3.1 Reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per nanopartícules de pal·ladi(0)	41
3.1.1.4 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades per compostos altament fluorats	45
3.1.2 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per compostos altament fluorats i suportades en gel de sílice fluorat	48

3.1.2.1 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules de Pd(0) suportades en gel de sílice fluorat	50
3.1.3 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per materials híbrids orgànico-inorgànics altament fluorats	59
3.1.3.1 Materials híbrids orgànico-inorgànics	59
3.1.3.1.1 Caracterització dels materials	61
3.1.3.2 Preparació dels materials híbrids per cogelificació	62
3.1.3.3 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades pel material híbrid <b>41</b>	69
3.1.3.4 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades pel material híbrid <b>41</b>	70
3.1.3.5 Preparació dels materials híbrids per policondensació	81
3.1.3.6 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades pel material híbrid <b>47</b>	85
3.1.3.7 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades pel material híbrid <b>47</b>	86
3.1.4 Nanopartícules de Pd(0) solubles en líquids iònics	86
3.1.4.1 Preparació de nous estabilitzants altament fluorats derivats de sals d'imidazoli	88
3.1.4.2 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats derivats de sals d'imidazoli	89
3.1.4.3 Estudi de l'activitat catalítica de <b>Pd<sub>Np</sub>[49]</b> en el si d'un líquid iònic	90
3.1.5 Nanopartícules de Au(0) estabilitzades per compostos altament fluorats	90
3.1.5.1 Estudi de l'activitat catalítica de <b>Au<sub>Np</sub>[58]</b> en reaccions d'oxidació	97
3.1.6 Nanopartícules de Ru(0) i Rh(0) estabilitzades per compostos altament fluorats	105
3.2 Nanopartícules metàl·liques coma suport d'organocatalitzadors	111
3.2.1 Utilització dels alcaloides del gènere cincona com organocatalitzadors	112
3.2.2 Immobilització dels alcaloides del gènere cincona en nanopartícules d'or(0)	116
3.2.3 Estudi de l'activitat catalítica de la cincona suportada a la superfície de la nanopartícula d'or(0)	120

<b>4. RESUM I CONCLUSIONS</b>	123
<b>5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL</b>	127
5.1 Preparació dels compostos altament fluorats	129
5.1.1 Preparació del 2,4,6-tris(propiltio)-1,3,5-triazina, <b>5</b>	129
5.1.2 Preparació del 2,4,6-tris(hexadeciltio)-1,3,5-triazina, <b>6</b>	129
5.1.3 Preparació del 2,4,6-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>7</b>	130
5.1.4 Preparació del 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(propiltio)benzè, <b>9</b>	131
5.1.5 Preparació del 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(hexadeciltio)benzè, <b>10</b>	132
5.1.6 Preparació del 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(propiltio)benzè, <b>11</b>	132
5.1.7 Preparació del 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(dodeciltio)benzè, <b>13</b>	133
5.1.8 Preparació de l'hexaquis(propiltio)benzè, <b>15</b>	134
5.1.9 Preparació de l'hexaquis(deciltio)benzè, <b>16</b>	134
5.1.10 Preparació de l'hexaquis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)benzè, <b>17</b>	135
5.1.11 Preparació del 2,4-dicloro-6-hexadeciltio-1,3,5-triazina, <b>43</b>	136
5.1.12 Preparació del 2,4-dicloro-6-1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio-1,3,5-triazina, <b>45</b>	136
5.1.13 Preparació del 2-cloro-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>34</b>	137
5.1.14 Preparació del 2-cloro-4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>39</b>	137
5.1.15 Preparació del 2-dodeciltio-4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>56</b>	138
5.1.16 Preparació del 4,6-bis(dodeciltio)- <i>N</i> -(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, <b>36</b>	138
5.1.17 Preparació de 4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)- <i>N</i> -(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, <b>40</b>	139
5.1.18 Preparació de 6-(dodeciltio)- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>4</sup> -bis(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, <b>44</b>	139
5.1.19 Preparació de 6-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)- <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>4</sup> -bis(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, <b>46</b>	140
5.1.20 Preparació del 4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina-2-tiol, <b>57</b>	141
5.1.21 Preparació del 4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina-2-tiol, <b>58</b>	141
5.1.22 Preparació del 2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-il)-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>49</b>	142
5.1.23 Preparació del 2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-il)-4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>51</b>	142

5.1.24	Preparació del 2-(2-metil-1 <i>H</i> -imidazol-1-il)-4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, <b>54</b>	143
5.1.25	Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-i, <b>50</b>	143
5.1.26	Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-i, <b>52</b>	144
5.1.27	Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-2,3-dimetil-1 <i>H</i> -imidazol-3-i, <b>55</b>	145
5.2	Preparació dels materials	146
5.2.1	Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic <b>37</b>	146
5.2.2	Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic <b>38</b>	146
5.2.3	Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic <b>41</b>	147
5.2.4	Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic <b>47</b>	147
5.3	Preparació de nanopartícules metàl·liques	148
5.3.1	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>7</b> (Pd: <b>7</b> , 1:1)	148
5.3.2	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>7</b> (Pd: <b>7</b> , 2:1)	148
5.3.3	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>7</b> (Pd: <b>7</b> , 1:1). Aproximació organometàlica.	148
5.3.4	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>17</b> (Pd: <b>17</b> , 1:1)	149
5.3.5	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>55</b> (Pd: <b>55</b> , 1:1)	149
5.3.6	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>41</b> (Pd: <b>41</b> , 1:1)	150
5.3.7	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>41</b> (Pd: <b>41</b> , 1:10)	150
5.3.8	Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per <b>47</b> (Pd: <b>47</b> , 1:1)	150
5.3.9	Preparació de nanopartícules de rodi(0) estabilitzades per <b>7</b> (Rh: <b>7</b> , 1:1)	151
5.3.10	Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per <b>7</b> (Ru: <b>7</b> , 1:1)	151
5.3.11	Preparació de nanopartícules de rodi(0) estabilitzades per <b>41</b> (Rh: <b>41</b> , 1:1)	152
5.3.12	Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per <b>41</b> (Ru: <b>41</b> , 1:1)	152
5.3.13	Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per <b>58</b> (Au: <b>58</b> , 1:1)	153

5.3.14 Adsorció de les nanopartícules de pal·ladi(0) en un gel de sílice fluorat, <b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG</b>	153
5.3.15 Adsorció de les nanopartícules d'or(0) en un gel de sílice fluorat, <b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	154
5.4 Catàlisi	155
5.4.1 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]</b>	155
5.4.1.1 Reacció de Mizoroki-Heck catalitzada per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]</b> . Preparació de cinnamat de butil	155
5.4.1.2 Preparació de tetrafluoroborat de benzendiazoni	155
5.4.1.3 Reacció de Mizoroki-Heck amb sals de diazoni catalitzada per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]</b>	156
5.4.1.4 Reacció de Suzuki catalitzada per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]</b> . Preparació de 4-fenilacetofenona	156
5.4.1.5 Reacció de Sonogashira catalitzada per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]</b> . Preparació del 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè	157
5.4.2 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	157
5.4.2.1 Reacció de Mizoroki-Heck	157
5.4.2.2 Reacció de Mizoroki-Heck sota calefacció per microones	158
5.4.3 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per <b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG</b> o <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	158
5.4.3.1 Procediment general per la reacció de Heck catalitzada per 0.1% molar de <b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG</b> o de <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	158
5.4.3.2 Procediment general per la reacció de Suzuki catalitzada per 0.1% molar de <b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG</b> o de <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	159
5.4.3.3 Procediment general per la reacció de Sonogashira catalitzada per 0.1% molar de <b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG</b> ó 0.5% molar de <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	159
5.4.3.4 Procediment general per a la preparació d'indols 2,3-disubstituïts en presència de 0.1% molar de <b>Pd<sub>Np</sub>[41]</b>	160
5.4.4 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per <b>Pd<sub>Np</sub>[47]</b>	160
5.4.2.1 Reacció de Mizoroki-Heck	160
5.4.5 Oxidacions catalitzades per <b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	161
5.4.5.1 Preparació de l'acetofenona. (Procediment general)	161
5.4.5.2 Esterificació oxidativa d'alcohols catalitzada per <b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	161
5.5 Preparació de nanopartícules metàl·liques com a suport d'oganocatalitzadors	162
5.5.1 Preparació de 11-dodeciltio-10,11-dihidrocinconina, <b>68</b>	162

5.5.2 Preparació de 11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihidrocinconina, <b>67</b>	162
5.5.3 Preparació de les nanopartícules d'or estabilitzades pel dodecantiol, <b>Au<sub>Np</sub>[14]</b>	163
5.5.4 Preparació de <b>70(A)</b>	164
5.5.5 Preparació de <b>70(B)</b>	164
5.5.6 Preparació de 2-oxociclopentancarboxilat de <i>t</i> -butil, <b>71</b>	165
<b>6. ÍNDEX DE FÓRMULES</b>	<b>167</b>
<b>ANNEX: Col·lecció d'espectres</b>	<b>171</b>

---

## AGRAÏMENTS

---

Aquest treball ha estat realitzat als laboratoris del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció de la Dra. Adelina Vallribera a qui vull agrair l'oportunitat que m'han donat i la seva disposició quan he buscat la seva ajuda i del Dr. Alexandr Shafir per la seva dedicació i totes les idees aportades. Voldria agrair al Prof. Marcial Moreno Mañas, pels seus coneixements durant una petita part d'aquesta Tesi. També a la Prof. Roser Pleixats i a la Dra. Rosa M<sup>a</sup> Sebastián pels seus consells.

Vull agrair també a tots els serveis, sense els quals no hagués sigut possible el present treball: Servei d'Anàlisi Química, al Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona, a la *Unidad de Espectrometría de Masas de la Univerdad de Córdoba*, a la *Unidad de Espectrometría de Masas de la Universidad de Santiago de Compostela*, als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear i al Servei de Microscòpia Electrònica.

Voldria agrair als Prof. Sandro Cacchi i Giancarlo Fabrizi per haver-me donat l'oportunitat de fer una estada a Roma i per tots aquests anys de col·laboració. Voldria agrair al Dr. Alessandro Prastaro, per tota la feina conjunta, i per fer-me sentir allà com una més del grup. (*Grazie Ciccio!!!*)

Voldria donar les gràcies a tota la gent amb qui he anat compartint moltes hores al laboratori al llarg d'aquets anys i per les escapadetes, birres a la vila que de tant en tant hem anat fent. No hem voldria oblidar de tots els amics de fora del laboratoris, gràcies per tots els moments compartits.

Aquesta Tesi, no hagués estat possible sense l'ajuda econòmica aportada pel Departament de Química i el *Ministerio de Educación y Ciencia*.

Finalment, vull agrair als meus pares el suport dipositat en mi i a en Marc per estar al meu costat en tot moment.

## PUBLICACIONS

---

La present Tesi Doctoral ha donat lloc, de moment, a les següents publicacions:

Star-shaped heavily fluorinated aromatic sulfurs: stabilization of palladium nanoparticles active as catalysts in cross-coupling reactions.

Sandra Niembro, Adelina Vallribera i Marcial Moreno-Mañas.

*New Journal of Chemistry* **2008**, 32, 94.

Phosphine-free perfluoro-tagged palladium nanoparticles supported on fluorosilica gel: application to the Heck reaction.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Sandra Niembro, Francesco Petrucci, Roser Pleixats, Alessandro Prastaro, Rosa María Sebastián, Roger Soler, Mar Tristany i Adelina Vallribera.

*Organic Letters* **2008**, 10, 561.

Seleccionat com a *Highlights* per: Yasuhiro Uozumi, Takao Osak.

Heck reaction with silica gel supported palladium nanoparticles. *Synfacts* **2008**, 5, 550.

Palladium nanoparticles supported on an organic-inorganic fluorinated hybrid material. Application to microwave-based Heck reaction.

Sandra Niembro, Alexandr Shafir, Adelina Vallribera i Ramon Alibés.

*Organic Letters* **2008**, 10, 3215.

Seleccionat com a *Highlights* per : Yasuhiro Uozumi, Yoshinori Hirai.

Microwave-based Heck reaction with palladium nanoparticles. *Synfacts* **2008**, 11, 1228

Alkynylation of aryl halides with perfluoro-tagged palladium nanoparticles immobilized on silica gel under aerobic, copper- and phosphine-free conditions in water.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Francesco Petrucci, Alessandro Prastaro, Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera.

*Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, 7, 2270.

Perfluoro Tagged Gold Nanoparticles Immobilized on fluorosilica Gel. A Reusable Catalyst for the Benign Oxidation and Oxidative Esterification of Alcohols.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Sandra Niembro, Alessandro Prastaro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera

*ChemSusChem* **2009**, 2, 1036.



Perfluoro-tagged phosphine-free palladium nanoparticles supported on silica gel: application of aryl halides, Suzuki-Miyaura cross-coupling, and Heck reaction under aerobic conditions.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Francesco Petrucci, Alessandro Prastaro, Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera.  
*Green Chemistry* **2010**, 12, 150.

Catalytically active palladium nanoparticles embedded in an organic-inorganic fluorinated hybrid material.

Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera.  
*ARKIVOC* **2010** (iii) 181.

## ABREVIATURES

Ø	diàmetre
δ (a RMN)	desplaçament químics
ν (a IR)	freqüència
abs. compl.	absorció complexa
AE	anàlisi elemental
AIBN	α,α-azoisobutironitril
anh.	anhidre
aq.	aquós
arom.	aromàtic
atm.	atmosfera
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
bmim	1-butil-3-metil-imidazoli
cat.	catalitzador
CG	cromatografia de gasos
CFC-113	1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà
CP-MAS	<i>cross-polarised magic-angle-spinning</i>
<sup>13</sup> C-RMN	ressonància magnètica nuclear de carboni-13
conv.	conversió
d (a RMN)	doblet
dba	trans,trans-dibenzilidenacetona.
dd (a RMN)	doble doblet.
dm (a RMN)	doble multiplet
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
dt	dissolvent
E	estabilitzant
ED	<i>Electron Diffraction</i>
EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EM	Espectrometria de masses
FC-77	perfluorooctans
fcc	<i>face-centered cube.</i>
FM	fórmula molecular
<sup>19</sup> F-RMN	ressonància magnètica nuclear de fluor
Galden HT-135	perfluoropolièters CF <sub>3</sub> [(OCF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> (OCF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ]OCF <sub>3</sub> Mm:610
h	hores
<sup>1</sup> H-RMN	ressonància magnètica nuclear de protó

---

HPLC	cromatografia líquida
HR-MS	espectre de masses d'alta resolució
HR-TEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IR	espectroscopia d'infraroig
$J$ (a RMN)	constant d'acoblament
lit.	literatura
M	molar
m (a RMN)	multiplet
Mm	massa molecular
nd	no determinat
Np	nanopartícula metàl·lica
Pf.	punt de fusió
q (a RMN)	quadruplet
quint (a RMN)	quintet
Rdt.	rendiment
s (a RMN)	singlet
sext	sextuplet
$^{29}\text{Si}$ -RMN	ressonància magnètica nuclear de silici
$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$	Substitució Nucleòfila Aromàtica
T	temperatura
t (a RMN)	triplet
t.a.	temperatura ambient
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	tetraetoxisilà
TFA	àcid trifluoroacètic
THF	tetrahidrofurà
TMOS	tetrametoxisilà
XRD	X-Ray Diffraction



# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1 Compostos altament fluorats

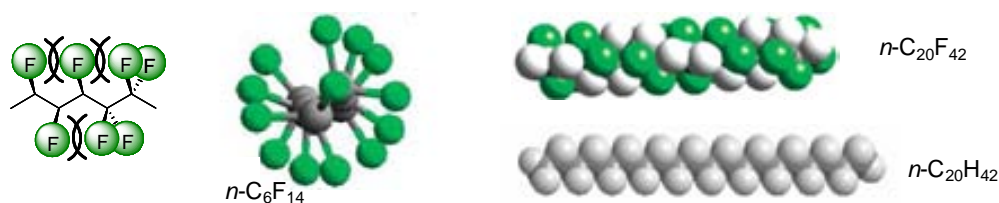
Els compostos altament fluorats o polifluorats es caracteritzen per tenir propietats físiques i químiques inusuals i úniques molt diferents a les dels hidrocarburs.<sup>1</sup> En general, presenten elevada estabilitat tèrmica i química, resistència a l'aigua, hidrofobicitat i oleofobicitat, baixa tensió superficial i poca interacció amb altres substàncies.

### 1.1.1 Propietats físiques

Les propietats físiques dels compostos polifluorats es veuen regides pel caràcter poc polaritzable del fluor, i la combinació de l'alta electronegativitat de l'àtom de fluor amb la mida petita d'aquest. Una altra característica dels compostos altament fluorats és l'excel·lent solapament entre els orbitals 2s i 2p del fluor i del carboni, que explica l'elevada estabilitat dels enllaços C-F.

El fluor és l'àtom més electronegatiu de la taula periòdica (3.98 escala de Pauling), fent l'enllaç C-F molt polar (1.4 D aprox.) i molt fort (452-531 KJ · mol<sup>-1</sup>). No obstant, els perfluoroalcans són molt apolars, donat que els moments dipolars de tots els enllaços C-F s'anul·len entre si. Per contra, en els compostos parcialment fluorats, on els moments dipolars no es compensen, els valors finals de la constant dielèctrica i polaritat solen ser força elevats.

La baixa polaritzabilitat de l'àtom de fluor i el radi lleugerament superior al del hidrogen (radi covalent: H (0.31 Å), F (0.57 Å)) tenen conseqüències en la estructura i en la dinàmica molecular dels compostos perfluorats. La conformació més estable dels hidrocarburs lineals és en zig-zag amb certa flexibilitat, en canvi, els perfluoroalcans són rígids i presenten estructures helicoidals, degudes a la repulsió estèrica i electrostàtica entre els fluors (figura 1).<sup>2</sup>



**Figura 1:** Estructura helicoidal de les cadenes perfluorades.

<sup>1</sup> (a) *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Banks, R. E.; Smart, B. E.; Tatlow, J. C.; Eds.; Plenum Press: New York, **1994**. (b) *Handbook of Fluorous Chemistry*. Gladysz, J. A.; Curran, D. P.; Horváth, I. T.; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (c) *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Application*. Kirsch, P.; Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.

<sup>2</sup> Jang, S. S.; Blanco, M.; Goddard III, W. A.; Caldwell, G.; Ross, R. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331.

Una altra conseqüència de la poca polaritzabilitat dels compostos perfluorats n'és la baixa interacció intramolecular. Els perfluorocarbons tenen punts d'ebullició inferiors als hidrocarburs amb massa molecular semblant. Per exemple, el *n*-hexà i el CF<sub>4</sub>, tot i tenir masses similars (86 g/mol i 88 g/mol, respectivament) els punts d'ebullició difereixen en 200 °C. Un altre efecte d'aquesta poca interacció és que els punts d'ebullició dels compostos fluorats no es veuen alterats al introduir-hi ramificacions. Els compostos fluorats presenten tensions superficials inferiors a la resta de compostos orgànics, aquesta baixa tensió superficial també és deguda a la poca interacció intramolecular d'aquests compostos.

Els compostos perfluorats presenten hidrofobicitat i oleofobicitat a causa de la baixa energia superficial i baixa polaritat. És per aquest motiu, que tant a l'aigua com als hidrocarburs els és energèticament més favorable interaccionar amb ells mateixos que no pas amb dissolvents fluorats. Així doncs els perfluoroalcans són immiscibles amb aigua i amb la majoria de dissolvents orgànics. Els líquids perfluorats tenen una baixa capacitat com a dissolvents i solubilitzen un cert grau els compostos fluorats.

### 1.1.2 Propietats químiques

La característica més important dels compostos fluorats és l'elevada estabilitat dels enllaços C-F. Aquesta estabilitat augmenta a mesura que augmenta el nombre de fluors en un mateix carboni. La principal raó d'aquesta estabilització és el bon solapament entre els orbitals del F i del C.

A part de l'estabilitat termodinàmica, també presenten elevada estabilitat cinètica derivada de l'embolcall estèric del carboni central pels fluors. Els parells electrònics dels fluors i la càrrega parcial negativa a l'exterior formen un escut que protegeix el carboni de qualsevol atac.

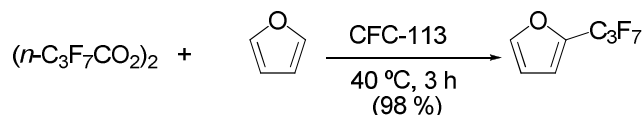
A nivell químic, a més, la substitució de cadenes hidrocarbonades per cadenes fluorades augmenta dràsticament l'acidesa dels àcids orgànics, gràcies a l'elevat efecte electroatració del fluor.

### 1.1.3 Obtenció de compostos aromàtics amb cadenes polifluorades

Ja que el cos principal de la present tesi es centra en els compostos aromàtic altament fluorats, només s'explicaran els principals mètodes de preparació d'aquests.

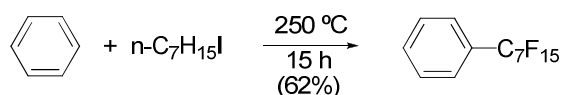
## Incorporació de cadenes $R_F$ (cadenes perfluoroalquíliques) en compostos aromàtics

La utilització de peròxids de perfluorodiàcil per preparar compostos fluorats ha estat molt desenvolupada. Trobem exemples de perfluoroalquilació de compostos aromàtics i heteroaromàtics fent servir reactius del tipus  $(n-R_FCO_2)_2$  com a font del grup perfluoroalquil (esquema 1).<sup>3</sup>



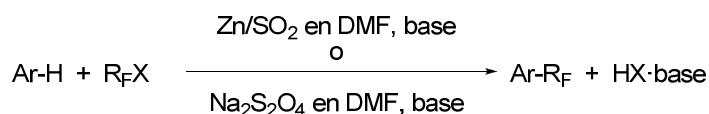
**Esquema 1.** Perfluoroalquilació de furà amb peròxids de perfluorodiàcil.

També s'obtenen bons resultats mitjançant processos radicalaris quan s'escalfa a altes temperatures una mescla del compost aromàtic i un iodoperfluoroalquè (esquema 2).<sup>4</sup>



**Esquema 2.** Reacció tèrmica del benzè amb iodurs de perfluoroalquil.

Waxselman i col·laboradors descriuen la perfluoroalquilació de compostos aromàtics amb iodurs de perfluoroalquil en presència de  $Na_2S_2O_4$  o  $Zn/SO_2$  (esquema 3).<sup>5</sup> Es requereixen substituents fortament electrodonadors a l'anell aromàtic per obtenir bons rendiments, per exemple grups amino o hidroxil, i l'alquilació té lloc en les posicions *orto* i *para* relatives a aquests grups.



**Esquema 3.** Perfluoroalquilació de compostos aromàtics induïda per precursors dels radical·anió del  $SO_2$ .

Chen i col·laboradors descriuen un mètode d'introducció de cadenes perfluorades directa en amines aromàtiques induïda fotoquímicament (esquema 4).<sup>6</sup> En aquest cas

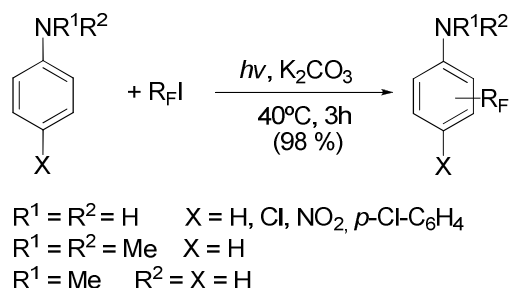
<sup>3</sup> Zhao, C.; Zhou, R.; Pan, H.; Jin, X.; Qu, Y.; Wu, C.; Jiang, X. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2009.

<sup>4</sup> Tiers, G. V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5513.

<sup>5</sup> Tordeux, M.; Langlois, B.; Waxselman, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1990**, 2293.

<sup>6</sup> Chen, Q.-Y.; Li, Z.-T.; Zhou, C. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1993**, 2457.

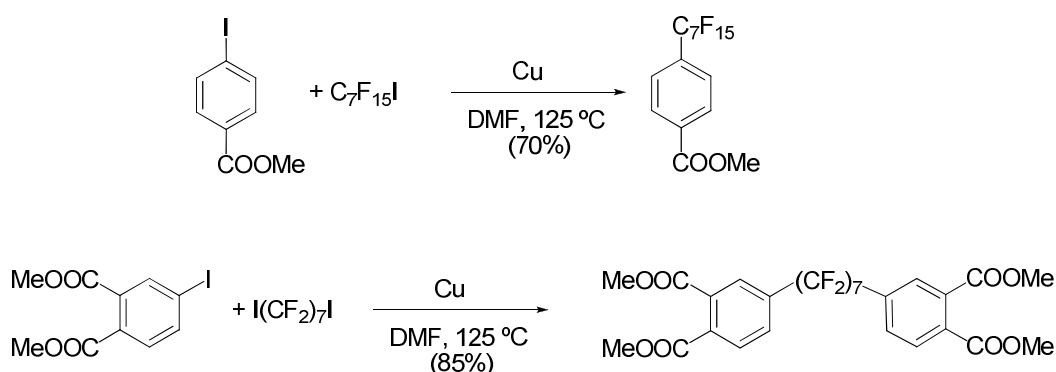
s'obtenen mescles dels productes *orto* i *para*, i en cap cas s'obté substitució en l'àtom de nitrogen. La presència de grups electroatracients a l'anell disminueix el rendiment de la reacció.



**Esquema 4.** Reacció fotoinduïda entre iodurs de perfluoroalquil i amines aromàtiques.

No obstant, el mètode més emprat per incorporar cadenes  $\text{R}_f$  en anells aromàtics és el de McLoughlin i Thrower, que consisteix en la reacció d'un iodur de perfluoroalquil amb un iodur d'aril en presència de coure en el si d'un dissolvent polar apròtic (DMF o DMSO) a 130 °C (esquema 5).<sup>7</sup>

La substitució es dona exclusivament en la posició del iode. El mètode representa una síntesi general, aplicable a una ampla gamma de 1-iodoperfluoroalcans. Es poden utilitzar els corresponents bromurs de perfluoroalquil però llavors es requereixen condicions de reacció més vigoroses i els rendiments són menors. La reacció és aplicable a una gran varietat de compostos aromàtics que inclouen tot tipus de substituents com ara alquil, nitro, èster carboxílic, amino, hidroxil, etc. A més, el mètode és compatible amb l'ús de  $\alpha,\omega$ -diiodoperfluoroalcans  $[\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{I}]$ , obtenint-se així els corresponents  $\alpha,\omega$ -diarilperfluoroalcans.

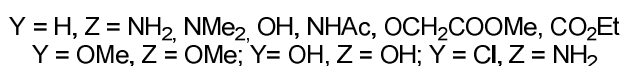
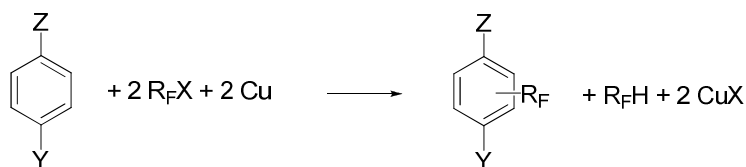


**Esquema 5.** Incorporació de cadenes  $\text{R}_f$  en iodurs aromàtics amb iodurs de perfluoroalquil en presència de Cu.

<sup>7</sup> (a) McLoughlin, V. C. R.; Thrower, J. *Tetrahedron* **1969**, 25, 5921. (b) Yoshino, N.; Kitamura, M.; Seto, T.; Shibata, Y.; Abe, M.; Ogino, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2141.

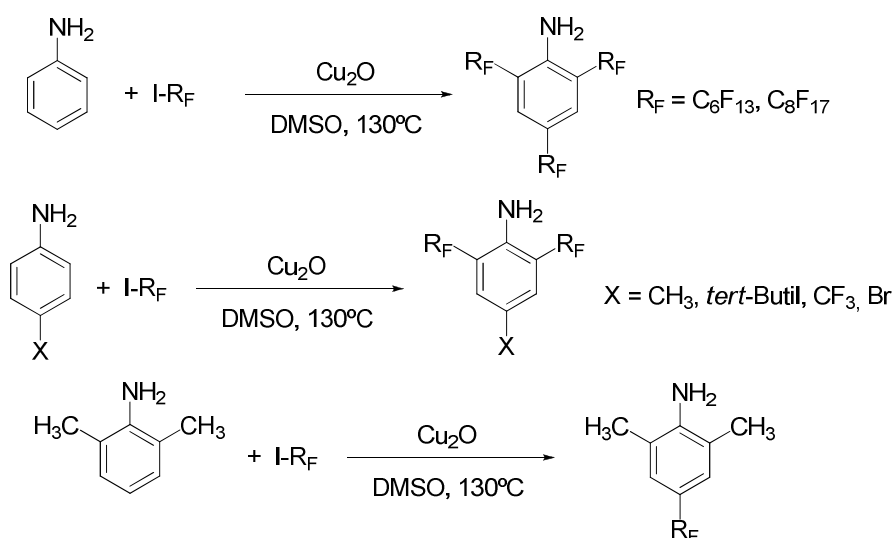


Fuchikami i Ojima descriuen la introducció de cadenes  $R_F$  en benzens funcionalitzats utilitzant dos equivalents d'halurs de perfluoroalquil en presència de pols de coure (esquema 6).<sup>8</sup> Cal destacar que els grups funcionals de l'anell aromàtic no es veuen alterats i que a diferència del mètode de McLoughlin i Thrower, en aquest cas es dona la substitució directa d'un hidrogen aromàtic per la cadena perfluoroalquímica.



**Esquema 6.** Perfluoroalquilació de benzens funcionalitzats amb halurs de perfluoroalquil i Cu.

En el grup de M. Moreno-Mañas l'any 1999, es va posar a punt un nou mètode d'incorporació de cadenes perfluoroalquímiques en arilamines en les posicions *orto* i *para* amb iodurs de perfluoroalquil en presència d'òxid de coure(I) (esquema 7).<sup>9</sup> S'obté la substitució directa d'un hidrogen aromàtic per la cadena perfluoroalquímica. Cal destacar que, aquest mètode pel moment, només és vàlid per anilines, és a dir, no s'ha pogut estendre a altres aromàtics com són fenols, èters fenòlics o anilines N-substituïdes. Tampoc ha estat possible controlar el nombre de cadenes que s'incorporen, per tant, el mètode és de gran valor quan en totes les posicions *orto* i *para* es volen incorporar grups  $R_F$ .



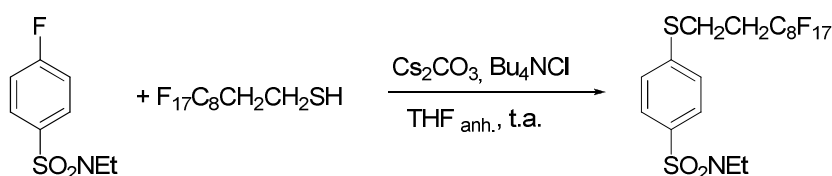
**Esquema 7.** Perfluoroalquilació directa d'arilamines amb iodurs de perfluoroalquil en presència d'òxid de coure(I).

<sup>8</sup> Fuchikami, T.; Ojima, I. *J. Fluorine Chem.* **1983**, *22*, 541.

<sup>9</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Synlett* **1999**, 1996.

## Substitució nucleòfila aromàtica de fluorurs d'aril

El Dr. Roger Soler va desenvolupar un mètode equimolar i pràctic de substitució nucleòfila aromàtica ( $S_NAr$ ) de fluorurs amb tiols com a nucleòfil en sulfonamides aromàtiques (esquema 8).<sup>10</sup> Fins aquell moment, la  $S_NAr$  en arilsulfonamides no estava descrita emprant quantitats equimolars de reactius. Els mètodes equimolars que existien a la literatura per fluorobenzens no activats amb grups fortament electroatraients eren emprant dissolvents difícils d'eliminar, temperatures altes, bases molt fortes o bé amb activació de l'anell mitjançant la coordinació amb metalls de transició. Recordem que la  $S_NAr$  de fluor habitualment requereix la presència en posició *para* de grups fortament atraients com el nitro, que estableixen l'aníon generat com a intermedi del procés d'addició-eliminació. La substitució tenia lloc a temperatura ambient en el si de THF<sub>anh</sub> emprant Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com a base i NBu<sub>4</sub>Cl per solubilitzar el tiolat.



**Esquema 8.** Exemple de  $S_NAr$  d'un àtom de fluor per un tiol fluorat.

### 1.1.4 Aplicacions

Donat que els compostos altament fluorats presenten propietats úniques, aquests han estat utilitzats en diverses aplicacions tant en química farmacèutica com en ciències dels materials.

Potser l'aplicació més important d'aquesta família de compostos és en el camp dels polímers, on tenen aplicacions com a termoplàstics, elastòmers, recobriments, fluids i membranes, entre altres.

L'alta hidrofobicitat i oleofobicitat que presenten les molècules que contenen grups perfluoroalquílics permet la seva utilització com a agents tensioactius, amb aplicacions industrials. D'aquesta manera, les molècules amb grups polifluorats aconseguen reduir la tensió superficial aquosa. Tenen aplicacions industrials com cosmètics, herbicides, insecticides, greixos, lubricants, vernissos i adhesius. També s'empenen en banys electroquímics, en la indústria fotogràfica i de semiconductors.

La modificació de materials tèxtils amb cadenes poli- i perfluorades s'empra per tal de dotar als teixits de hidro- i oleofobicitat, aportant major resistència a l'aigua i als

<sup>10</sup> Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Serra, A.; Soler, R.; Vallribera, A. *Synlett* **2005**, 449.

greixos. Donat que els compostos polifluorats disminueixen l'energia de les interaccions intramoleculares i la calor d'evaporació, la incorporació d'una cadena  $R_F$  millora notablement les propietats dels colorants.

També són importants les aplicacions dels perfluoroalcans en el camp de la medicina i de la biologia. Els perfluoroalcans són biològicament inerts i presenten una elevada capacitat per dissoldre els gasos. Aquestes propietats úniques els converteixen en excel·lents agents per transportar gasos respiratoris (com oxigen en el cas de la sang artificial, emulsionant d'aigua).<sup>11</sup> L'ús de compostos fluorats en la síntesi de compostos biològicament actius també té un paper important. Aquests compostos presenten diferents formes d'activitat biològica: antihistamínica, analgèsica, tranquil·litzant, antiinflamatòria, herbicida, activant cardiovascular, citostàtica, antitumoral i antivírica entre altres.<sup>12</sup>

La introducció de fluor a l'estructura dels cristalls líquids aporta, en alguns casos, una millora en les seves propietats i ha fet que tinguin un creixement industrial important.

Les propietats úniques dels compostos altament fluorats han obert diverses solucions al problema de recuperació i reciclatge dels catalitzadors (catàlisi bifàsica orgànica-fluorada) i a la química sostenible o química verda (composts amb baixa toxicitat i molt inerts).<sup>13</sup>

### 1.1.5 Catàlisi bifàsica orgànica-fluorada

La catàlisi bifàsica orgànica-fluorada, descrita per primer cop l'any 1994 per Horváth i Rábai,<sup>14</sup> consisteix en dur a terme la reacció en un sistema de dues fases, normalment dos líquids, la miscibilitat de les quals depèn de la temperatura. Un exemple es mostra en la figura 2, on la reacció té lloc en condicions homogènies en un sistema monofàsic a alta temperatura. Quan es refreda el sistema, es formen novament dues fases, sent possible així la recuperació i reutilització del catalitzador. D'aquesta manera, s'aprofiten els avantatges de la catàlisi homogènia (major eficiència i selectivitat donat que el catalitzador està en la mateixa fase que els reactius) i de l'heterogènia (possibilitat de separar i reutilitzar el catalitzador). Per usar aquest tipus de sistemes, necessitem que es compleixin una sèrie de premisses: els dissolvents han de ser

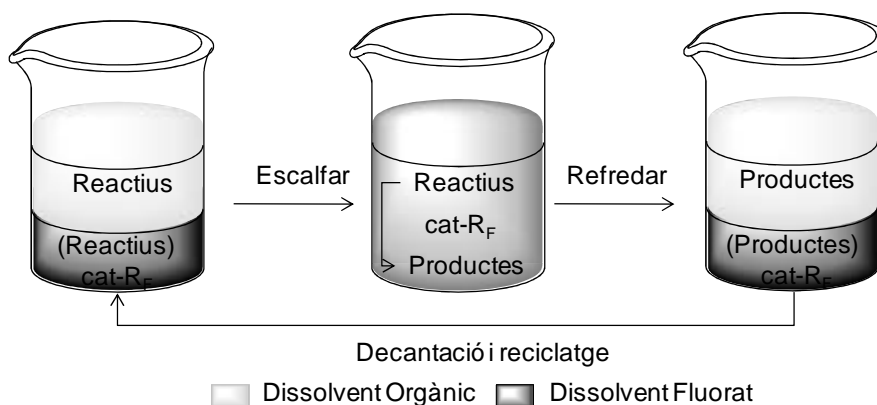
<sup>11</sup> (a) Riess, J. G. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 119. (b) Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2797.

<sup>12</sup> Deev, L. E.; Nazarenko, T. I.; Pashlevich, K. I.; Ponomarev, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **1992**, *61*, 40.

<sup>13</sup> (a) Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641. (b) Bathel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587. (c) Fish, R. H. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 1677. (d) Hope, E. G.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75. (e) de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37. (f) Cavazzini, M.; Montanari, F.; Pozzi, G.; Quici, S. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 183. (g) Gladysz, J. A.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3823.

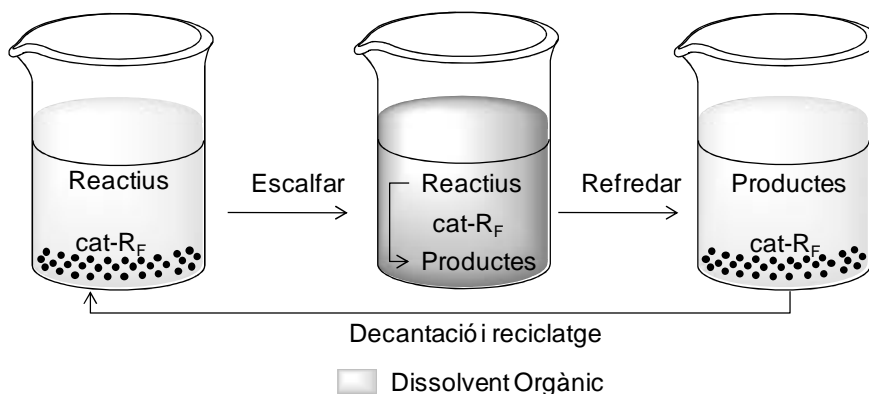
<sup>14</sup> Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science* **1994**, *266*, 72.

immiscibles a baixa temperatura i miscibles a alta, i el catalitzador ha de tenir una major afinitat per la fase fluorada que per l'orgànica.



**Figura 2.** Catàlisi bifàsica orgànica-fluorada.

Una variant a aquest sistema, és la utilització de catalitzadors amb propietats termomòrfiques com és el cas d'alguns compostos amb cadenes fluorades, els quals són insolubles en dissolvents orgànics a baixa temperatura, però solubles a alta temperatura, no sent necessària la utilització de dissolvent fluorat (figura 3).



**Figura 3.** Variant de la catàlisi bifàsica fluorada.

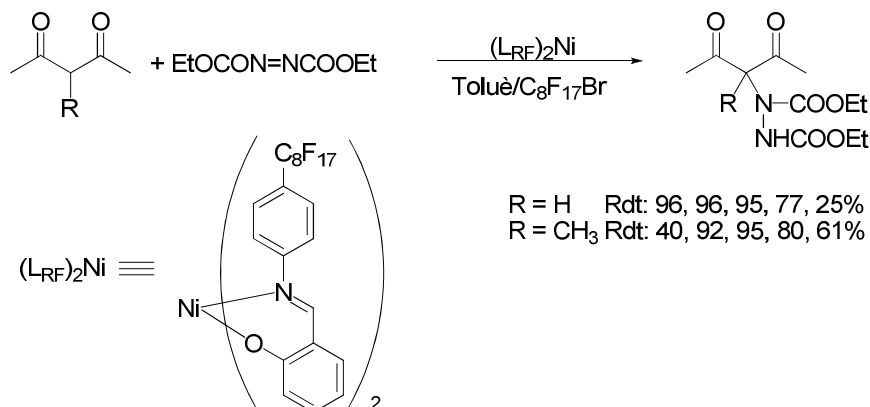
### 1.1.6 Precedents en el grup de recerca

El nostre grup d'investigació, des de fa temps, té especial interès en els compostos altament fluorats, tant en el camp de la catàlisi bifàsica i dels materials moleculars com en la cerca de nous mètodes de preparació de compostos polifluorats. Alguns exemples, no citats prèviament, en aquesta àrea són:

- i- Míriam Meseguer<sup>15</sup> va preparar complexos de níquel (II) altament fluorats capaços de catalitzar addicions conjugades de Michael de  $\beta$ -dicetones a azodicarboxilats.

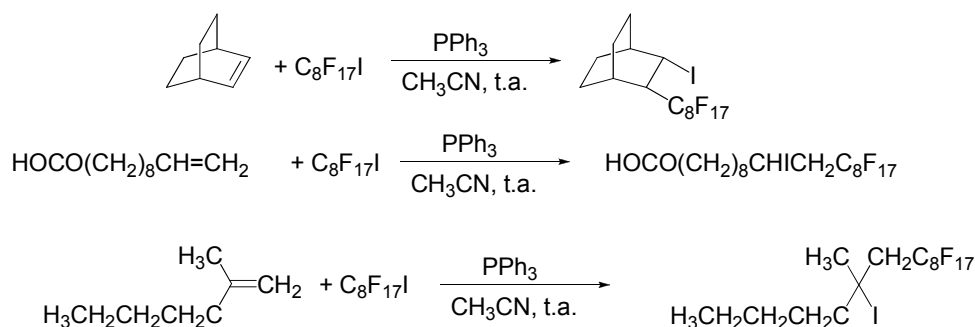
<sup>15</sup> Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4093.

El catalitzador es podia recuperar sota catàlisi bifàsica orgànica-fluorada i reutilitzar (esquema 9, veure figura 2).



**Esquema 9.** Catàlisi bifàsica orgànica-fluorada en l'addició de Michael catalitzada per Ni(II).

- ii- La Dra. Maria Lumbierres<sup>16</sup> va estudiar l'activitat catalítica de la trifenilfosfina en l'addició de iodurs de perfluoroalquil a olefines lineals i cícliques (esquema 10).



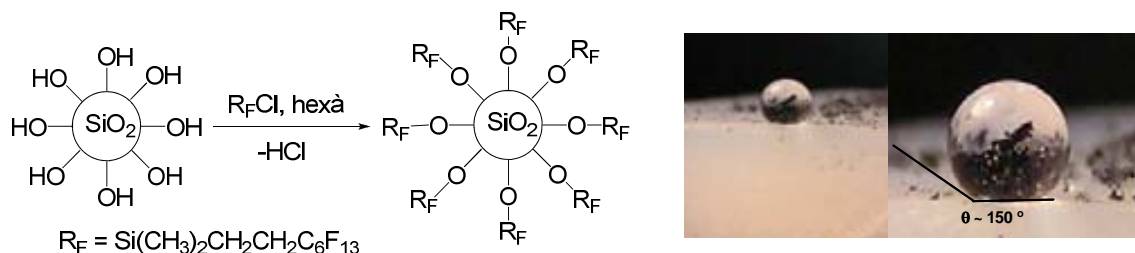
**Esquema 10.** Addició de perfluoroalquils a olefines.

- iii- La Dra. Silvia Villarroya<sup>17</sup> va preparar un derivat de la dibencilidenacetona incorporant-hi cadenes perfluorades capaç d'estabilitzar nanopartícules de pal·ladi(0) solubles en dissolvent fluorats (veure apartat 1.2.5).
- iv- La Dra. Sandra Martínez<sup>18</sup> va obtenir aerogels de sílice superhidrofòbics a partir de la modificació de la superfície d'aerogels estàndard (esquema 11). Aquests es

<sup>16</sup> Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 4061.

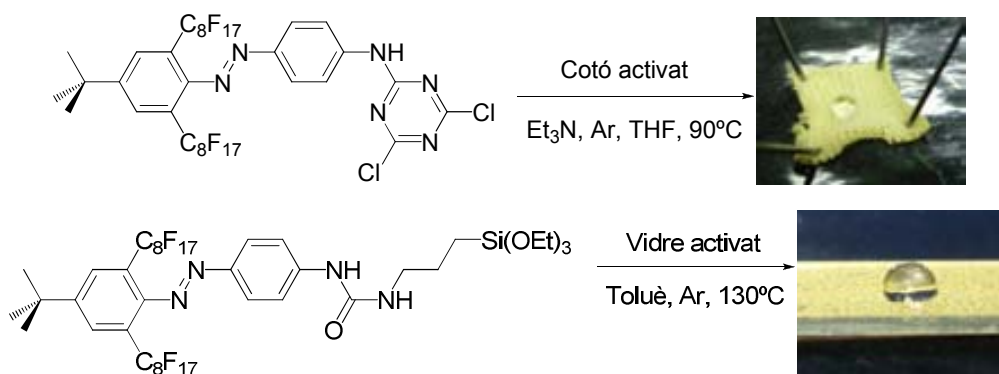
<sup>17</sup> (a) Villarroya, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2002**. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S.; *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524. (c) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.* **2002**, 60.

preparen mitjançant la cobertura de la superfície dels gels amb cadenes altament fluorades i posterior assecat en condicions supercrítiques.



**Esquema 11.** Fluoració d'un aerogel de sílice. Fotografia d'una gota d'aigua sobre la superfície de l'aerogel.

- v- El Dr. Roger Soler<sup>19</sup> va preparar de forma eficaç nous colorants azo amb cadenes perfluorades a la seva estructura mitjançant l'acoblament de sals de diazoni a diversos substrats aromàtics. D'un dels colorants obtinguts, s'ha comprovat la seva capacitat per tenyir permanentment cotó, mentre que un altre colorant s'ha ancorat permanentment al vidre, en ambdós casos s'ha conferit coloració i alta hidrofobicitat al nou material (esquema 12).



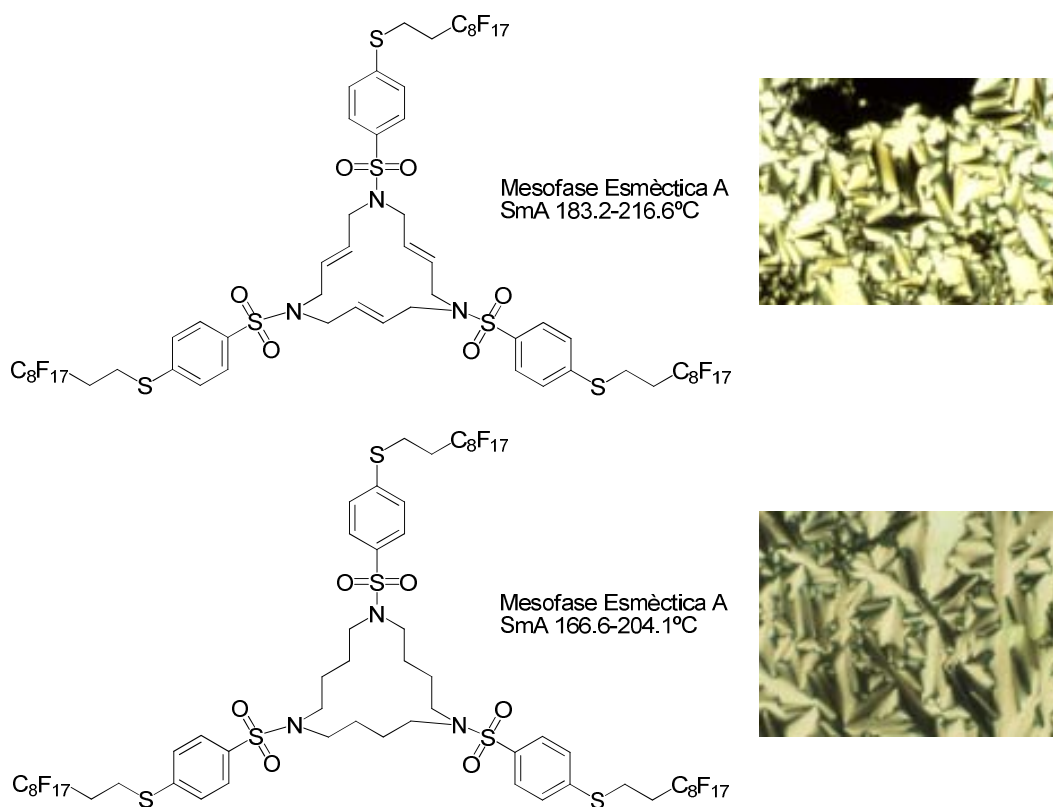
**Esquema 12.** Colorant azo amb cadenes perfluorades a la seva estructura. Fotografia d'una gota d'aigua sobre la superfície de cotó i de vidre.

- vi- També s'ha demostrat que la presència de cadenes altament fluorades en alguns macrocicles de 15 baules afavoreix i estabilitza el comportament com a cristall líquid, però no és una condició necessària (figura 4).<sup>20</sup>

<sup>18</sup> (a) Roig, A.; Molins, E.; Rodriguez, E.; Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2316. (b) Martínez, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2006**.

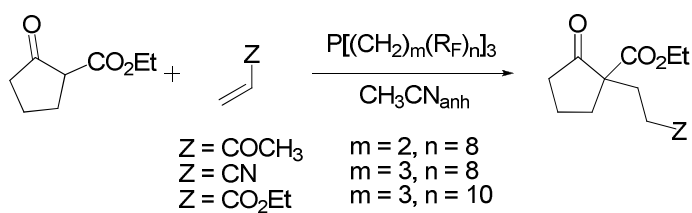
<sup>19</sup> Soler, R. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2002**. (b) Soler, R.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M.; Molins, E. *Nuevas sustancias colorantes y el procedimiento para la obtención*. Patente Española P200802751, 23 Septiembre, **2008**.

<sup>20</sup> Soler, R.; Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M.; Vera, F.; Serrano, J. L.; Sierra, T. *Liquid Crystals* **2007**, *34*, 235.



**Figura 4.** Microfotografies de les mesofases de dos macrocicles fluorats.

vii- La Dra. Carolina Gimbert<sup>21</sup> va estudiar l'activitat catalítica de fosfines fluorades com a organocatalitzadors en addicions de Michael (esquema 13). L'organocatalitzador es va recuperar i reutilitzar fins a cinc cicles sota condicions de catàlisi bifàsica termorregulada (veure figura 3).



**Esquema 13.** Addicions de Michael catalitzades per fosfines fluorades.

<sup>21</sup> Gimbert, C. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2008**.

## 1.2 Nanopartícules metàl·liques

Les nanopartícules metàl·liques (Np) es defineixen com partícules aïllades entre 1 i 100 nm de diàmetre. Són clústers d'àtoms envoltats d'una capa estabilitzadora o protectora que n'evita l'aglomeració.<sup>22</sup>

La mida petita de les nanopartícules fa que aquestes siguin inestables davant del fenomen d'aglomeració, ja que a petites distàncies es creen forces d'atracció de van der Waals que fan que s'atreguin les unes a les altres. Per tal d'evitar-ne l'agregació és necessària la presència d'agents estabilitzants.

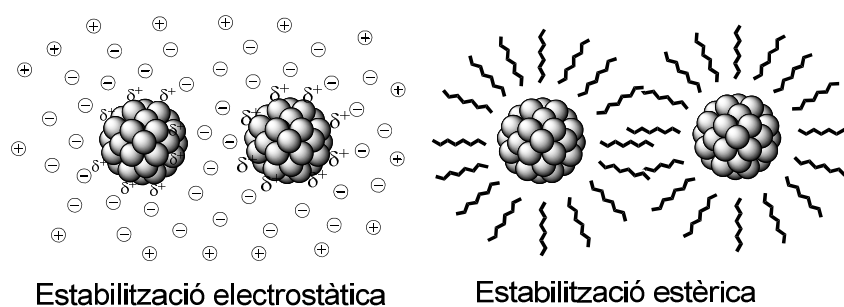
### 1.2.1 Estabilització de les nanopartícules

**Estabilització electrostàtica** es dona quan compostos iònics s'adsorbeixen a la superfície de les nanopartícules generant una doble capa elèctrica al voltant de les Np. Aquesta separació de càrregues n'evita l'aglomeració gràcies a les forces de repulsió electrostàtiques (figura 5).

**Estabilització estèrica** es basa en l'adsorció de macromolècules, com polímers, oligòmers o dendrímers, a les nanopartícules, actuant com a capa protectora (figura 5).

**Estabilització electroestèrica** combina efectes estèrics i electrostàtics. Aquest tipus d'estabilització és característica de tensioactius iònics.

**Estabilització per un lligand o dissolvent** es dona quan compostos amb àtoms coordinant com fosfines, tiols, amines o monòxid de carboni envolten la superfície de la nanopartícula.



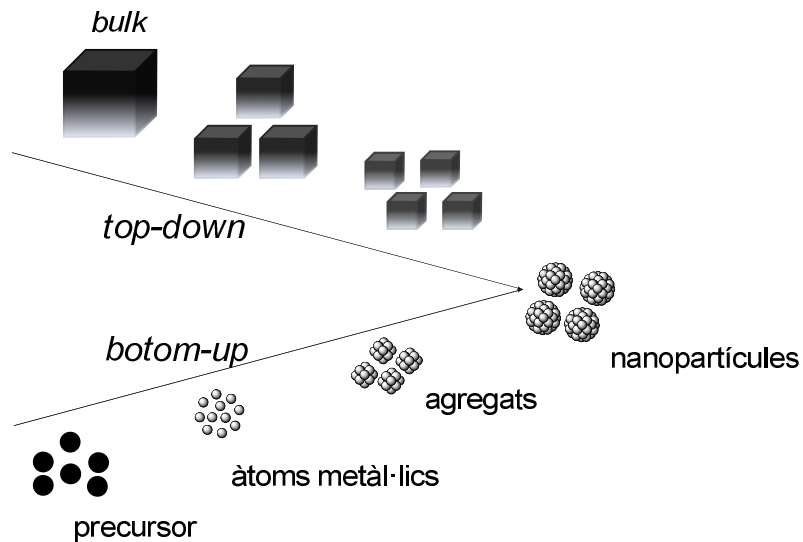
**Figura 5.** Tipus d'estabilització de les nanopartícules metàl·liques.

<sup>22</sup> (a) Bradley, J. S. *The Chemistry of Transition Metal Colloids. In Clusters and Colloids, From theory to Applications*; Schmid, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1994**; pàg. 459. (b) *Nanoparticles and Nanostructured films, Preparation, Characterization and Applications*; Fendler, J.; H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. (c) *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*; Feldheim, D. L.; Foss, C. A. Jr.; Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2002**. (d) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. (e) *Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**. (f). Campelo, J. M; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 18.



### 1.2.2 Síntesi de les nanopartícules metàl·liques

Les nanopartícules metàl·liques es poden obtenir per dos mètodes, i) mètode físic, *top-down*, que es basa en divisions successives d'un material metàl·lic (*bulk*) fins a una determinada mida, o ii) mètode químic, *bottom-up*, que té lloc a partir de la nucleació d'àtoms metàl·lics i creixement fins a formar la nanopartícula (figura 6).



**Figura 6.** Representació simplificada dels mètodes de preparació de les Nps.

A través dels mètodes físics s'aconsegueixen dispersions de nanopartícules amb un diàmetre superior als 10 nm i amb una elevada dispersió de les mides. En canvi, amb els mètodes químics es poden arribar a sintetitzar nanopartícules molt més petites i amb major control de mida i de dispersió. És per aquest motiu que els mètodes químics tenen un gran pes en la síntesi de les Np.

Es coneixen cinc mètodes per a la síntesi de les Np que, bàsicament, difereixen en la forma d'obtenció dels àtoms metàl·lics a partir del precursor.

#### **Reducció química d'una sal metàl·lica**

#### **Descomposició tèrmica, foto o sonoquímica d'un complex organometàl·lic**

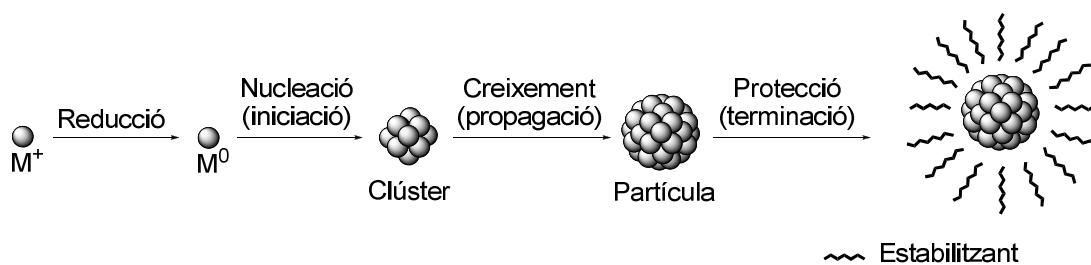
#### **Reducció i desplaçament del lligand d'un compost organometàl·lic (aproximació organometàl·lica)**

#### **Descomposició d'un metall en fase vapor**

#### **Reducció electroquímica**

El mètode emprat al llarg d'aquesta tesi per preparar les diferents nanopartícules metàl·liques és la **reducció química d'una sal metàl·lica en solució**. Possiblement,

aquest és el mètode més utilitzat i consisteix en la reducció d'una sal metàl·lica en un estat d'oxidació elevat en presència de l'estabilitzant. En general, com a agent reductor s'ha usat hidrogen, monòxid de carboni,  $\text{NaBH}_4$ , citrat sòdic, hidrazina o dissolvents oxidables com per exemple alcohols. El mecanisme es basa en l'obtenció dels àtoms del corresponent metall zerovalent, nucleació d'aquests àtoms per formar els clústers, creixement dels clústers fins a formar la partícula i finalment l'adsorció de l'estabilitzant evitant així l'agregació (figura 7).



**Figura 7.** Fases en la formació de les nanopartícules metàl·liques.

### 1.2.3 Caracterització de les nanopartícules metàl·liques

La caracterització de les Np es basa, principalment, en establir la mida de la partícula, la seva estructura i la composició. A continuació s'esmenten les tècniques que s'han utilitzat durant el present treball.

Pel que es refereix a la caracterització del nucli metàl·lic i concretament a la determinació de la mida del nucli de les nanopartícules, la Microscòpia Electrònica de Transmissió<sup>23</sup> (**TEM, *Transmission Electron Microscopy***) és la tècnica més freqüent. Permet l'observació directa de la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material objecte de l'observació. A partir de les imatges TEM es pot mesurar exactament el diàmetre del centre metàl·lic, a més d'obtenir informació sobre la forma, estructura i morfologia del nanoclúster. L'alta densitat electrònica que presenten els col·loides metàl·lics, especialment dels metalls pesants, dóna un gran contrast i per tant, són sensibles a l'anàlisi d'aquesta tècnica.

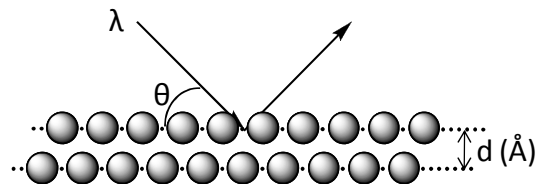
En la variant **HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)**, l'obertura del diafragma del microscopi és més gran i la imatge és la resultant de la interferència dels feixos d'electrons transmesos amb un o més feixos d'electrons difractats per la mostra, aconseguint una imatge amb més bona resolució que permet mesurar partícules més petites amb més precisió que la microscòpia electrònica convencional (TEM). A més, aquesta variant ens aporta informació sobre l'ordenació atòmica del metall dins de la partícules i sobre els defectes dels plans de la malla.

<sup>23</sup> (a) Chesoe, D.; Goodhew, P. J. *The Operation of the Transmission Electron Microscopy*. Oxford University Press. Royal Microscopical Society, New York, **1984**. (b) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*, Plenum, New York, **1996**.

La difracció d'electrons<sup>24</sup> (**ED**, **Electron Diffraction**) és una tècnica acoblada a molts microscopis de transmissió electrònica, i que ens permet establir l'estructura cristal·lina. Quan es fa passar un feix d'electrons a través d'una mostra, alguns dels electrons són desviats del feix principal en diferents direccions segons els plans atòmics amb que interaccionen, generant *patterns* de difracció (figura 8). En el cas de mostres amorfes, els àtoms o molècules es situen a l'atzar i els *patterns* de difracció són difosos. En canvi, en les mostres cristal·lines els àtoms o molècules s'organitzen d'una manera repetitiva a l'espai. Quan un raig d'electrons interacciona amb una serie de plans atòmics de la mostra, aquest raig es difracta seguint la llei de Bragg

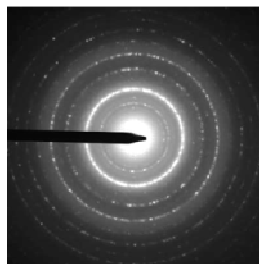
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

on  $\theta$  és l'angle entre el raig incident i el pla d'àtoms;  $d_{hkl}$ , l'espaiat entre els plans de cada conjunt de plans atòmics cristal·lins; i  $\lambda$ , la longitud d'ona del raig incident.



**Figura 8.** Difracció de raig incident al interaccionar amb els plans atòmics  $d$  d'una mostra.

En el *pattern* d'una mostra policristal·lina es poden arribar a formar anells concèntrics que donen informació sobre els espaiats cristal·lins (figura 9).



**Figura 9.** *Pattern* de difracció d'electrons d'una mostra policristal·lina.

Comparant els valors del *d-spacing* (espaiat entre els plans de cada conjunt de plans atòmics cristal·lins,  $d_{hkl}$ ) obtinguts a partir de la difracció d'electrons amb els valors de  $d_{hkl}$  tabulats per varies estructures metàl·liques, es pot determinar, de manera indirecta, la cel·la cristal·lina i l'estat d'oxidació de la mostra.

<sup>24</sup> Beeston, B. E. P.; Horne, R. W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. In *Practical Methods in Electron Microscopy*. Glauert, A. N. Ed.; North Holland, Amsterdam, 1972.

La preparació de la mostra per fer l'anàlisi de TEM consisteix en l'evaporació d'una gota de la suspensió col·loïdal sobre una reixeta de coure a la que prèviament se li ha adherit una capa fina de carboni amorf.

Finalment, per la caracterització dels estabilitzants de naturalesa orgànica s'utilitzen tècniques convencionals com la **Ressonància Magnètica Nuclear**, l'**Espectroscòpia d'Infraroig** i l'**Anàlisi Elemental**. A més s'utilitza l'anàlisi **ICP** (*Inductively-Coupled Plasma*) per la determinació del percentatge de metall en la mostra.

### 1.2.4 Aplicacions

Les primeres nanopartícules preparades pels humans daten de fa més de 2000 anys amb aplicacions com a pigments pel vidre i la ceràmica i amb usos terapèutics. Un exemple és el *Lycurgus cup* (segle 4 dC) que a causa de la presència de nanopartícules d'or i argent en la seva matriu vidrada, presenta color verd amb llum reflectida i vermell amb la llum transmesa (figura 10).



**Figura 10.** Copa Lycurgus de color verd amb llum reflectida i vermell amb la llum transmesa.

En l'actualitat, les aplicacions de les nanopartícules són molt extenses i en camps diferents com el de la biologia, física i la química. Algunes de les aplicacions en biologia són l'ús de les nanopartícules com a receptors moleculars,<sup>25</sup> biosensors<sup>26</sup> i pel diagnòstic de certes malalties.<sup>27</sup> En el camp de la física, destaquen les aplicacions en micro i nanoelectrònica,<sup>28</sup> magnetisme,<sup>29</sup> com a semiconductors,<sup>30</sup> nanocondensadors,<sup>31</sup> i en ciència de materials.<sup>32</sup>

---

<sup>25</sup> Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mucic, R. C. Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959.

<sup>26</sup> (a) Glynou, K.; Ioannou, P. C.; Christopoulos, T. K.; Syriopoulos, V. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4155. (b) Zhu, M.-Q.; Wang, L.-Q.; Exarhou, G. J.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2656.

<sup>27</sup> Zhao, H. Q.; Lin, L.; Li, J. R.; Tang, J. A.; Duan, M.X.; Jiang, L. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 321.

<sup>28</sup> (a) Zhong, Z.; Wang, D.; Cui, Y.; Bockrath, M. W.; Lieber, C.M. *Science* **2003**, *302*, 1377. (b) Schmid, G.; Beyer, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 835. (c) Brust, M.; Schiffrin, D. J.; Bethell, D.; Kiely, C. J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795.

Una de les aplicacions més importants de les nanopartícules metàl·liques és en el camp de la catàlisi. Això és degut a l'elevada àrea superficial, i per tant un percentatge elevat d'àtoms accessibles pels substrats. Els metalls més estudiats en aquesta àmbit són el Pd, Au, Ru, Rh i Pt, sent el pal·ladi seguit de lluny per l'or, els més freqüents. Les nanopartícules de pal·ladi s'utilitzen com a catalitzadors en hidrogenacions i reaccions de formació d'enllaços C-C (Heck, Suzuki, Stille).<sup>33</sup> L'any 1996, Beller<sup>34</sup> i Reetz<sup>35</sup> varen ser els pioners en descriure l'ús de Pd<sub>NP</sub>, estabilitzades per sals d'amoni, en reaccions d'acoblament. Actualment, diversos materials com polímers,<sup>36</sup> dendrimers,<sup>37</sup> polioxometalats,<sup>38</sup> sílica,<sup>39</sup> aerogels,<sup>40</sup> zeolites<sup>41</sup> i nanotubs de carboni,<sup>42</sup> actuen com a

<sup>29</sup> (a) Eason, K. A.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1197. (b) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *291*, 2115.

<sup>30</sup>. (a) Pileni, M. P. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 693. (b) Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1285 (c) Schmid, G.; Bäuml, M.; Beyer, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 181.

<sup>31</sup> Petroni, J. J.; Hicks, J. F.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5565.

<sup>32</sup> *Nanotechnology, Molecularly Designed Materials*, Ed. G.-M. Chow i K. E. Gonsalves, ACS Symposium Series 622, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.

<sup>33</sup> (a) Raocoux, A. Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638. (c) Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884. (d) Tsuji, Y.; Fujihara, T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1895 (e) Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32. (f) Djakovitch, L.; Köhler, K.; de Vries, J. G. *The Role of Palladium Nanoparticles as Catalysts for Carbon-Carbon Coupling Reactions in Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pp 303. (g) Pleixats, R.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M. *Pd nanoparticles First Update in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Paquette, L. A.; Crich, D.; Fuchs, P. L.; Molander, G. Eds.; John Wiley & Sons: New York, **2008**.

<sup>34</sup> Beller, M.; Fischer, H.; Kühlein, K.; Reisinger, C.-P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257

<sup>35</sup> (a) Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499. (b) Reetz, M. T.; Lohmer, G. *Chem. Commun.* **1996**, 1921. (c) Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165.

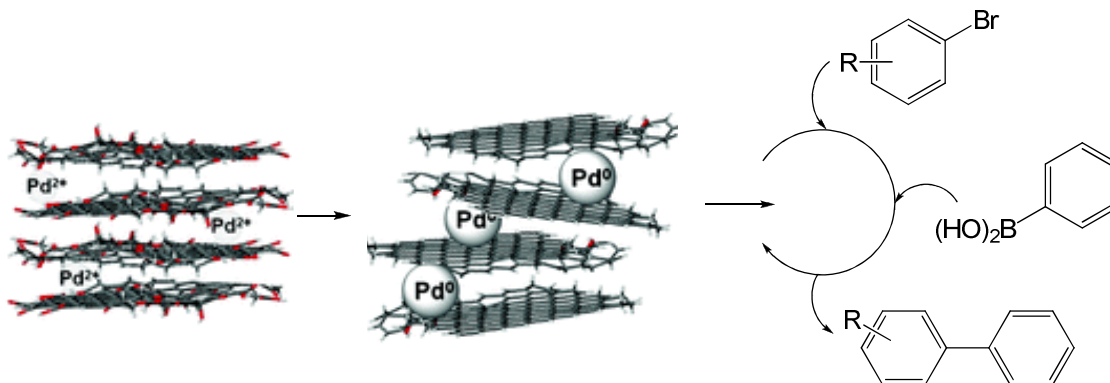
<sup>36</sup> (a) Houdayer, A.; Schneider, R.; Billaud, D.; Ghanbaja, J.; Lambert, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1239. (b) Gniewek, A.; Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J.; Kępiński, L.; Wrzyszc, J.; Tylus, W. *J. Catal.* **2005**, *229*, 332. (c) Park, Ch. M.; Kwon, M. S.; Park, J. *Synthesis* **2006**, 3790. (d) Chen, Y.; Frey, H.; Thomann, R.; Stiriba, S. E. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1837. (e) Meier, M. A. R.; Fitali, M.; Gohy, J.F.; Schubert, U. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3001. (f) Panziera, N.; Pertici, P.; Barazzone, L.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Salvadori, P.; Borsacchi, S.; Gepp., M.; Veracini, C. A.; Martra, G.; Bertinetti L. *J. Catal.* **2007**, *246*, 351. (g) Ornelas, C.; Diallo, A. K.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2147.

<sup>37</sup> (a) Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 14. (b) Yeung, L. K.; Lee, C. T., Jr.; Johnston, K. P.; Crooks, R. M. *Chem. Commun.* **2001**, 2290. (c) Rahim, E. H.; Kamounah, F. S.; Frederiksen, J.; Christensen, J. B. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 499 (d) Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. S. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1757.

<sup>38</sup> (a) Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popivitz-Biro, R.; Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3529. (b) Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262.

<sup>39</sup> (a) Galow, T. H.; Drechsler, U.; Hanson, J. A.; Rotello, V. M. *Chem. Commun.* **2002**, 1076. (b) Li, L.; Zhang, L.-X.; Shi, J.-L.; Yan, J.-N.; Liang, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *283*, 85. (c) Huang, L.; Wang, Z.; Ang, T. P.; Tan, J.; Wong, P. K. *Catal. Lett.* **2006**, *112*, 219. (d) Wang, Z.; Xiao, P.; Shen, B.; He, N. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *276*, 116. (e) Saffarzaden-Matin, S.; Kerton, F. M.; Lynam, J. M.; Rayner, C. M. *Green Chem.* **2006**, *8*, 965.

suports i estabilitzants de Pd-Np actives en catàlisi. Recentment, Mülhaupt i col·laboradors,<sup>38b</sup> han descrit un nou catalitzador de nanopartícules de pal·ladi suportades en òxid de grafit en reaccions de Suzuki, el qual s'ha pogut reciclar i reutilitzar (figura 11).



**Figura 11.** Reacció de Suzuki catalitzada per Pd<sub>Np</sub> estabilitzades per òxids de grafit.

Les nanopartícules d'or no van despertar el interès dels científics en el camp de la catàlisi fins als anys 90, quan Haruta<sup>43</sup> va descriure l'elevada activitat catalítica d'aquests col·loides en l'oxidació del CO a CO<sub>2</sub> a temperatures baixes. A partir d'aquest moment, les nanopartícules d'or van tenir un paper important en el camp de les oxidacions.<sup>44</sup> Per exemple, Cao i col·laborador,<sup>44i</sup> recentment, han d'escrit un

<sup>40</sup> (a) Anderson, K.; Cortiñas-Fernández, S.; Hardacre, C.; Marr, P. C. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 73. (b) Martínez, S.; Vallribera, A.; Cotet, C. L.; Popovici, M.; Martín, L.; Roig, A.; Moreno-Mañas, M.; Molins, E. *New J. Chem.* **2005**, 29, 1342. (c) Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Schubert, U.; Roig, A.; Molins, E. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1093. (d) Pryjomska-Ray, I.; Gniewek, A.; Trzeciak, A. M.; Kiótkowski, J. J.; Tylus, W. *Top. Catal.* **2006**, 40, 173. (e) Vallribera, A.; Molins, E. *Aerogel Supported Nanoparticles in Catalysis In Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pag 161.

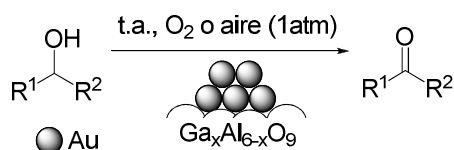
<sup>41</sup> (a) Mandal, S.; Roy, D.; Chaudhari, R. V.; Sastry, M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3714. (b) Ren, N.; Yang, Y.-H.; Zhang, Y.-H.; Wang, Q.-R.; Tang, Y. *J. Catal.* **2007**, 246, 215.

<sup>42</sup> Zhang, Z.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7485.

<sup>43</sup> (a) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, 115, 301. (b) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 405.

<sup>44</sup> Articles de revisió sobre la utilització de nanopartícules d'or en catàlisi: (a) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293. (b) Ishida, T.; Haruta, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7154. (c) Corma, A.; Garcia, H. *Chem, Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096. (d) Lucchesi, C.; Inasaki, T.; Miyamura, H.; Matsubara, R.; Kobayashia, S. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1996. (e) Su, F.-Z.; Chen, M.; Wang, L.-C.; Huang, X.-S.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1027. (f) Klitgaard, S. K.; DeLa Riva, A. T.; Helverg, S.; Werchmeister, R. M.; Christensen, C. H. *Catal. Lett.* **2008**, 126, 213. (g) Abad, A.; Corma, A.; García, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 212. (h) Ishida, T.; Nagaoka, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8456. (i) Su, F.-Z.; Liu, Y.-M.; Wang, L.-C.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 334. (j) Haider, P.; Kimmerle, B.; Krumeich, F.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. *Catal. Lett.* **2008**, 125, 169. (k) Wang, X.; Kawanami, H.; Dapurkar, S. E.; Venkataramanan, N. S.; Chatterjee, M.; Yokoyama, T.; Ikushima, Y. *Appl. Catal. A* **2008**, 349, 86. (l) Wang, L.-C.; He, L.; Liu, Q.; Liu, Y.-M.; Chen, M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Appl. Catal. A* **2008**, 344, 150. (m) Kim, S.; Bae, S. W.; Lee, J. S.; Park, J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 1461.

catalitzador d'or suportat sobre un òxid mixt mesoestructurat de gal·li i alumini actiu en reaccions d'oxidació aeròbica d'alcohols en condicions ambientals i en absència de base (figura 12).



**Figura 12.** Oxidació d'alcohols catalitzada per un òxid mixt d'alumini i gal·li.

En el cas de les nanopartícules de Ru i Rh la seva principal aplicació és la hidrogenació, especialment d'alquens, alquins i compostos aromàtics. No obstant, també s'han descrit hidrogenacions d'altres grups funcionals com és el cas dels carbonils o grups nitro. Finalment, han estat emprats com a catalitzadors en hidrosililacions, oxidacions i més recentment, reaccions de formació d'enllaços C-C.<sup>45</sup>

### 1.2.5 Nanopartícules metàl·liques estabilitzades per compostos altament fluorats

Tot i la feble afinitat de les cadenes polifluorades amb qualsevol material i amb elles mateixes, els compostos poli- o perfluorats també poden estabilitzar nanopartícules metàl·liques.<sup>46</sup> Així, polímers com el Nafion® (àcid sulfònic format per un polímer d'òxid de perfluoropropilè) o politetrafluoroetilens (PFTE), o dendrímers fluorats en la seva superfície han estat descrits com agents estabilitzants, probablement per la inclusió del metall nanoparticulat en els intersticis del polímer, o en el cor no fluorat del dendrímer.<sup>47</sup> En alguns casos els compostos polifluorats contenen grups funcionals amb elevada afinitat pels metalls com és el cas dels tiols o anions carboxilat, on probablement l'estabilització tindrà lloc a través de la interacció entre la superfície del metall i el grup funcional, i la cadena fluorada jugarà un paper estèric i electrostàtic.

Pel que fa al grup de M. Moreno-Mañas, la Dra. Silvia Villarroya<sup>48</sup> mentre intentava preparar un anàleg del complex bis(dibencilidenacetona)pal·ladi(0) incorporant-hi cadenes perfluorades mitjançant la reducció clorur de pal·ladi(II) amb metanol a 60 °C en presència del lligand (esquema 14), en comptes del complex esperat va obtenir un sòlid negre, les dades espectroscòpiques (<sup>1</sup>H-RMN, IR) del qual eren idèntiques a les del

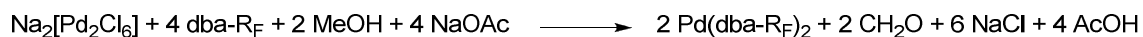
<sup>45</sup> Rocoux, A.; Nowicki, A.; Philippot, K. *Rhodium and Ruthenium Nanoparticles in Catalysis*. In *Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pag 349.

<sup>46</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Fluorous Nanoparticles*. In *Handbook of Fluorous Chemistry*; Gladysz, J. Z.; Curran, D. P.; Horváth, I. T., Eds; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**; pp 491.

<sup>47</sup> (a) Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181. (b) Crooks, R. M.; Lemon III, B. I.; Sun, L.; Yeung, L. K.; Zhao, M. *Top Curr. Chem.* **2001**, *212*, 81.

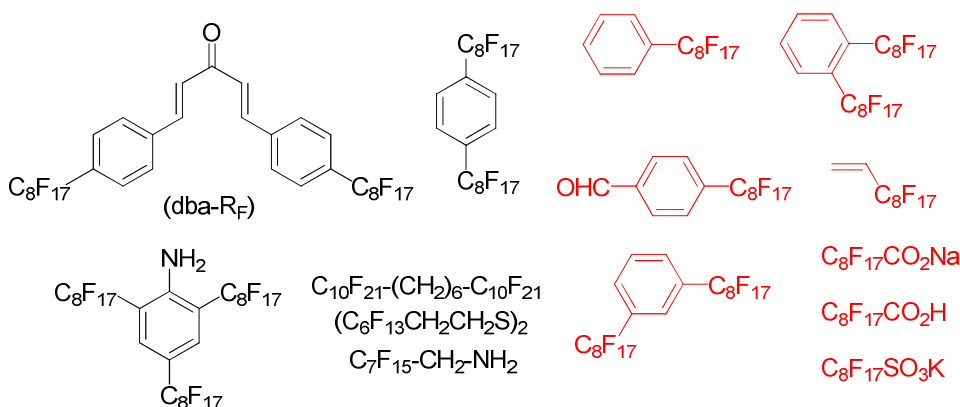
<sup>48</sup> (a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S.; *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.* **2002**, 60.

lligand indicant l'absència de coordinació entre el metall i l'enllaç C=C. La microscòpia electrònica de transmissió va confirmar la presència de nanopartícules de pal·ladi(0).



**Esquema 14.** Proposta per la preparació de Pd(dba-R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>.

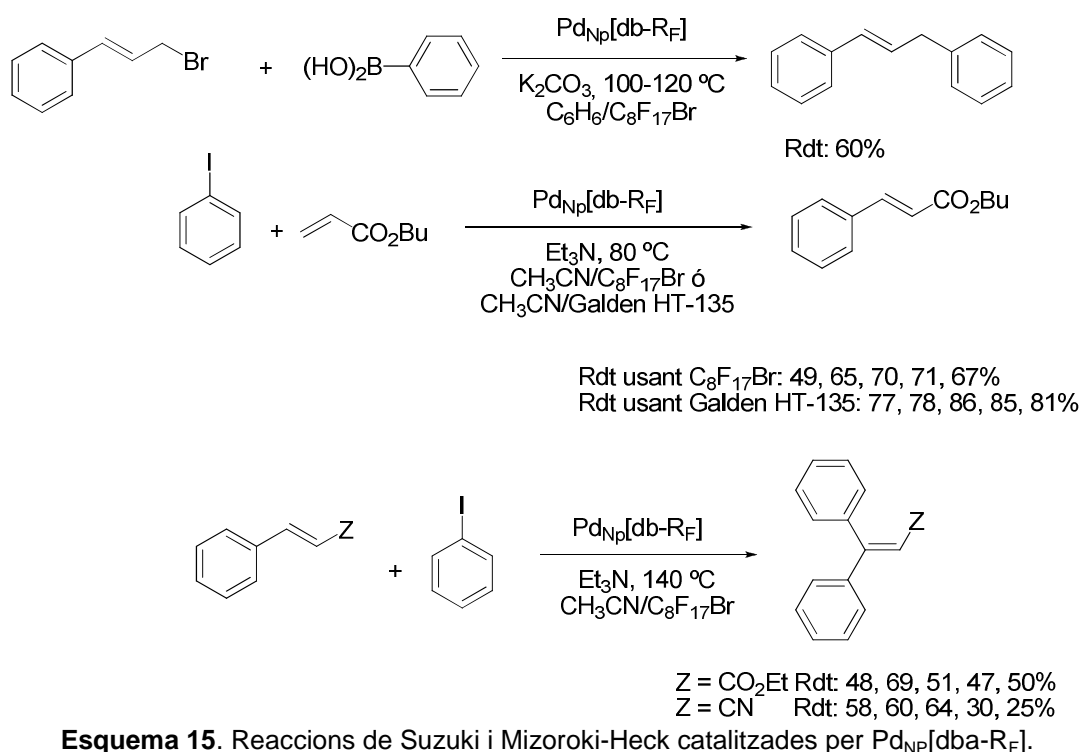
A partir d'aquest fet, es van sintetitzar altres compostos polifluorats que han demostrat que funcionen com estabilitzants (figures 13, molècules en color negre). Tanmateix s'han assajat altres compostos polifluorats que no estabilitzen les nanopartícules (figura 13 molècules en color vermell). És difícil establir les raons del diferent comportament d'aquests lligands. Respecte els que estabilitzen nanopartícules, la presència d'àtoms donadors d'electrons explicarien la coordinació amb el metall i estabilització electrostàtica, però hi ha dos compostos que no tenen cap heteroàtom diferent de fluor. Per contra, en el grup de no estabilitzadors hi ha diversos que contenen grups funcionals amb poder coordinant i que en canvi no són capaços d'estabilitzar nanopartícules de Pd(0). Les sals iòniques es descarten perquè són totalment insolubles.



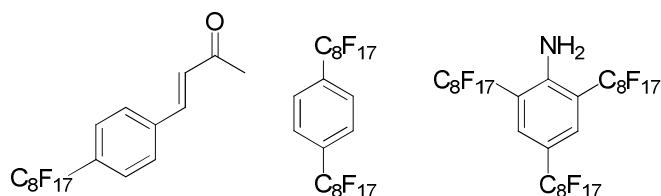
**Figura 13.** Compostos polifluorats estudiats com a possibles estabilitzants de nanopartícules de Pd(0).

Es va estudiar l'activitat catalítica d'aquests nous materials, solubles en dissolvents orgànics, en condicions de catàlisi bifàsica fluorada en alguns acoblaments creuats de tipus Suzuki i reaccions de Mizoroki-Heck. Només el sistema Pd<sub>Np</sub>[dba-R<sub>F</sub>] es va mostrar efectiu pel que fa a la recuperació i reutilització del catalitzador (esquema 15).





La Dra. Mar Tristany<sup>49</sup> va estudiar la capacitat estabilitzadora d'aquests compostos fluorats a altres metalls com són el Pd, Pt, Ru i Au (figura 14).



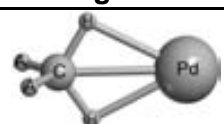

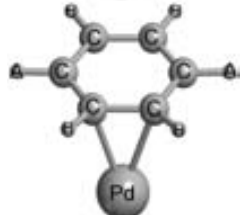
**Figura 14.** Estabilitzants de nanopartícules de Pd, Pt, Ru i Au.

Per tal de resoldre la incògnita de l'estabilització de nanopartícules de pal·ladi(0) per compostos altament fluorats van realitzar càlculs preliminars amb l'ajuda dels químics teòrics.<sup>49b</sup> La Dra. Mariona Sodupe i el Dr. Albert Rimola van realitzar càlculs amb nivell de teoria B3LYP<sup>50,51,52</sup> pel pal·ladi(0) interaccionant amb alcans ( $\text{CH}_4$  i

<sup>49</sup> (a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Tristany, M.; *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1435. (b) Tristany, M.; Courmarcel, J.; Dieudonné, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Rimola, A.; Sodupe, M.; Villarroya, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 716. (c) Tristany, M.; Chaudet, P.; Dieudonné, Y.; Guari, P.; Lecante, V.; Matsura, M.; Moreno-Mañas, M.; Philippot, R.; Pleixats, R. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2008. (d) Tristany, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Chaudret, B.; Philippot, K.; Dieudonné, P.; Lecante, P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 660. (e) Tristany, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Chaudret, B.; Philippot, K.; Guari, Y.; Matsura, V.; Lecante, P. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1529.

<sup>50</sup> (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), alquens (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> i (E)-CF<sub>3</sub>CH=CHCF<sub>3</sub>), i aromàtics (benzè i *p*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (taula 1)

grup	A	E <sub>int</sub>	Pd-C	q <sub>(Pd)</sub>	figura
alcans	H	-7.2	2.502	0.03	
	CF <sub>3</sub>	-5.8	2.541	0.06	
alquens	H	-32.3	2.138	0.16	
	CF <sub>3</sub>	-33.2	2.114	0.29	
aromàtics	H	-21.3	2.222	0.17	
	CF <sub>3</sub>	-22.5	2.200	0.26	

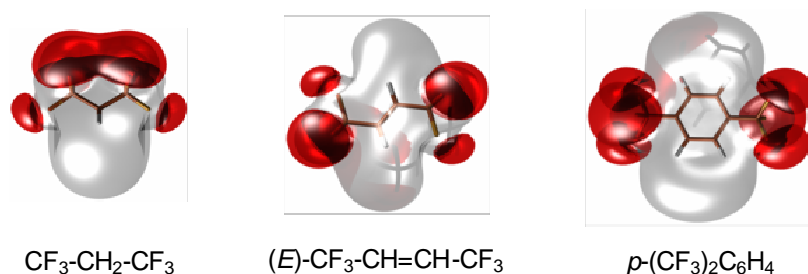
**Taula 1.** Energies d'interacció (en kcal/mol), longitud d'enllaç Pd-C (en Å), i càrrega atòmica neta de Pd (q<sub>(Pd)</sub>) per sistemes Pd-ligand al nivell de teoria B3LYP.

Les geometries optimitzades mostren que en cap de les estructures, el pal·ladi interacciona amb els àtoms de fluor, les distàncies entre Pd...F van de 3.2 Å fins 3.7 Å. Els càlculs suggereixen que la interacció entre el Pd i aquestes molècules orgàniques té a lloc a través dels enllaços C-H dels alcans, o a través dels enllaços C=C dels alquens i aromàtics. Les energies de les interaccions Pd-molècula s'ordenen així: alquens > aromàtics > alcans. Aquests valors es correlacionen molt bé amb les distàncies Pd-C, llargues distàncies amb energies d'interacció petites. És important remarcar que la transferència de càrrega del Pd(0) electrodonador, a la molècula orgànica, creix quan els grups electroattractants CF<sub>3</sub> són presents. Així, la interacció Pd-ligand és més gran quan la molècula conté grups CF<sub>3</sub>. La molècula CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> és la única excepció, degut probablement a la repulsió entre el CF<sub>3</sub> i el Pd. Tot i que els càlculs exclouen la possibilitat de que els grups R<sub>F</sub> dels estabilitzants participin en el mecanisme d'interacció amb el Pd(0), podria ser que una certa quantitat de Pd(II) present a la superfície atregui les cadenes CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- que tenen una perifèria negativa. En realitat, l'optimització del Pd(II) interaccionant amb aquestes molècules orgàniques mostra una interacció F-Pd important, essent ara les distàncies computades F...Pd de 2.1-2.2 Å. Això no és sorprenent d'acord amb el mapa de potencial electrostàtic (figura 15), que mostra que les regions al voltant dels grups CF<sub>3</sub> són àrees amb una alta densitat electrònica amb potencials negatius i estan

<sup>51</sup> Per les optimitzacions de la geometria de Pd ha estat descrit amb el LANL2DZ<sup>52</sup> i els àtoms de C, F i H amb bases 6-31++G(d,p). Les energies d'interacció han estat computitzades addicionant una funció f al Pd i fent servir les bases 6-311G(2df,2pd).

<sup>52</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

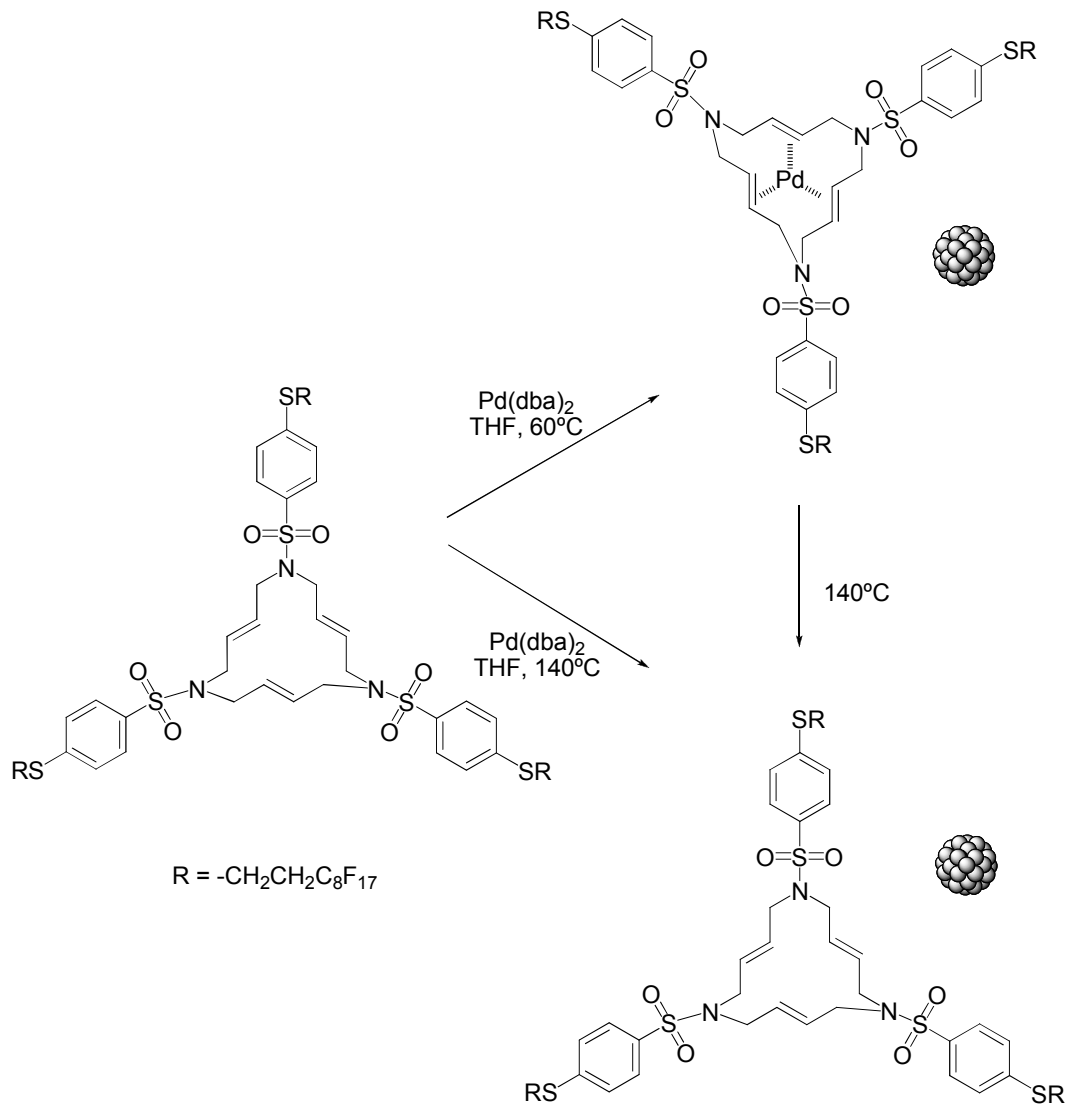
disposades a interaccionar amb càrregues positives. Podria ser que els estabilitzants envoltessin el precursor de Pd(II) abans de la reducció i que després de la reducció romanguessin envoltant el Pd(0).



**Figura 15.** Mapa de potencial electrostàtic. Els valors negatius estan dibuixats en vermell i són regions que poden interaccionar amb càrregues positives.

Per altra banda, els macrocicles de 15 baules altament fluorats sintetitzats pel Dr. Roger Soler van resultar ser bons estabilitzadors de nanopartícules de Pd(0).<sup>53</sup> Amb la intenció de preparar un complex de pal·ladi a partir del macrocicle i un excés de Pd(dba)<sub>2</sub>, a través d'un intercanvi de lligand, va observar la formació del complex així com la presència de nanopartícules. Cal dir però, que segons les condicions de reacció, es podien obtenir nanopartícules estabilitzades pel complex o pel macrocicle lliure (esquema 16). Aquestes nanopartícules van mostrar activitat en reaccions de Heck, les quals es van poder recuperar i reciclar.

<sup>53</sup> Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; de Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1584



**Esquema 16.** Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per macrocicles de 15 membres fluorats.

---

## 2. OBJECTIUS

---

Amb els precedents esmentats anteriorment, els objectius plantejats per al present treball van ser:

Disseny de nous estabilitzants altament fluorats de nanopartícules metàl·liques que donin lloc, a través de processos reproduïbles, a nanopartícules de mida petita i altament disperses per aplicacions com a catalitzadors recuperables i reutilitzables.

1. Síntesi de compostos aromàtics amb elevat contingut de fluor mitjançant substitució d'halurs d'aril per tiols fluorats.
2. Estudi dels compostos anteriors com a nous estabilitzadors de nanopartícules metàl·liques de pal·ladi(0), or(0), ruteni(0) i rodi(0).
3. Aplicacions de les nanopartícules de Pd(0) com a catalitzadors de reaccions de formació d'enllaços C-C, i les nanopartícules d'Au(0) en reaccions d'oxidació d'alcohols.

Donats els problemes de *leaching* d'estabilitzat i metall obtinguts al llarg de la tesi, ens vam plantejar nous objectius:

- i. Preparació de nous compostos híbrids orgànico-inorgànics fluorats.
  - ii. Estudi dels materials híbrids com a estabilitzants de nanopartícules de Pd(0), Au(0), Ru(0) i Rh(0).
  - iii. Assaigs de les nanopartícules com a catalitzadors en les reaccions anteriorment citades.
4. Síntesi de sals d'imidazoli altament fluorades solubles en líquids iònics.
  5. Estudi dels compostos anteriors com a estabilitzant de les nanopartícules de Pd(0).
  6. Assaig de les nanopartícules com a catalitzadors en reaccions de formació d'enllaços C-C en el si d'un líquid iònic.

Al final d'aquest treball i basant-nos en els coneixements adquirits ens varem plantejar nous objectius:

7. Preparació de nanopartícules d'or funcionalitzades amb un organocatalitzador.
8. Estudi de l'activitat catalítica de l'organocatalitzador immobilitzat en la superfície de la nanopartícula.



### 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

#### 3.1 Nanopartícules metàl·liques com a catalitzadors

##### 3.1.1 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per compostos altament fluorats

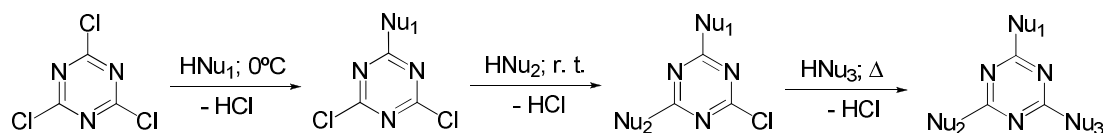
###### 3.1.1.1 Preparació de sulfurs aromàtics altament fluorats

Tenint en compte els coneixements previs en el grup, com a primer objectiu de la present Tesi Doctoral, ens varem proposar dissenyar nous estabilitzants que continguessin diferents grups capaços d'augmentar els efectes de l'estabilització. Això tindria lloc gràcies a: (i) la presència de cadenes perfluorades, (ii) la formació de compostos amb forma d'estrella que aportessin un elevat impediment estèric i (iii) la presència de grups funcionals amb elevada afinitat pels metalls.

Per començar, varem pensar en decorar amb cadenes perfluoroalquíliques nuclis aromàtics comercials i que fossin reactius, com són el clorur de cianuril i l'hexaclorobenzè.

##### Sulfurs aromàtics derivats del clorur de cianuril

Els derivats de la 1,3,5-triazina<sup>54</sup> fa molts anys que es coneixen donat que presenten nombroses aplicacions en la indústria (farmacèutica, tèxtil, del plàstic i de la goma), i són usats com a pesticides, agents colorants, explosius o tensioactius, entre altres. El 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, o clorur de cianuril és el reactiu més emprat a l'hora de preparar aquests compostos ja que és barat, i presenta fàcil substitució dels tres clors per nucleòfils com alcohols, amines o tiols. La reactivitat de cada clor disminueix amb el nombre de substituents, d'aquesta manera es poden preparar compostos mono, di i tri substituïts simètrics o asimètrics, controlant la temperatura i la estequiometria. Troben diferents treballs on a 0 °C s'obté el producte de monosubstitució, a temperatura ambient el disubstituit i a temperatures superiors a 60 °C els productes de trisubstitució (esquema 17).<sup>54,55</sup> Cal dir però, que es tracta d'una regla empírica i per tant, el grau de substitució també dependrà del nucleòfil i dels solvents emprats.

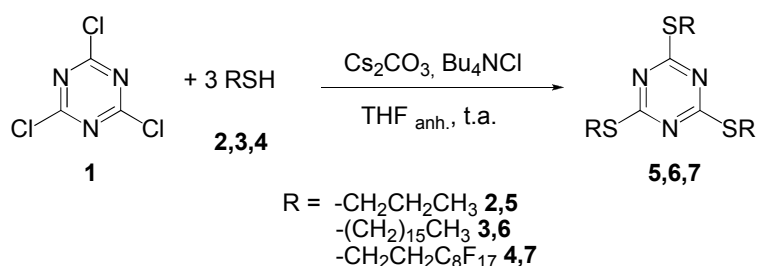


Esquema 17. Reactivitat del clorur de cianuril.

<sup>54</sup> (a) Afonso, C. A. M.; Lourenco, N. M. T.; Rosatella, A. de A. *Molecules* **2006**, *11*, 81. (b) Blotny, G. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9507.

<sup>55</sup> (a) de Hoog, P.; Gamez, P.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6783. (b) Masllorens, J.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2533.

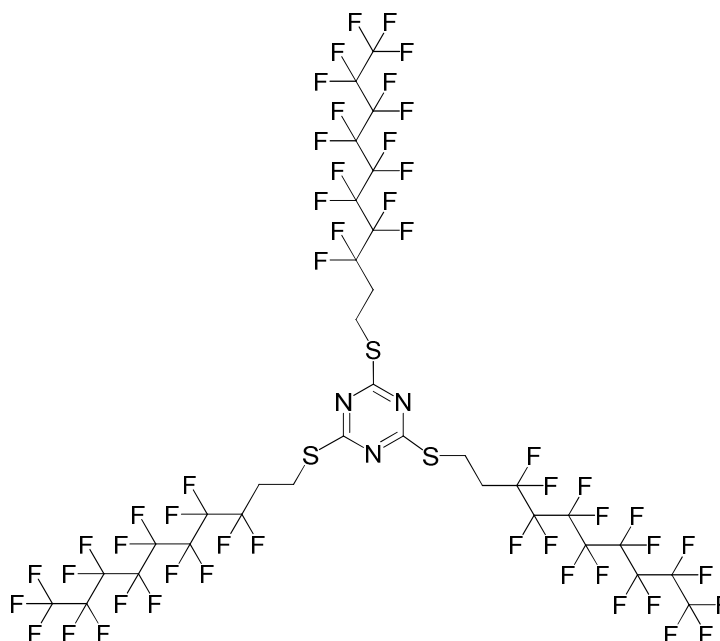
Es van escollir els tiols com a nucleòfils ja que el Dr. Roger Soler en la seva tesi doctoral va emprar amb èxit aquests productes per preparar compostos altament fluorats, donat que amb aquest nucleòfils van obtenir millors resultats per introduir cadenes fluorades que amb els alcohols fluorats anàlegs. Com que els compostos perfluorats són cars, les reaccions es varen assajar i optimitzar usant tiols no fluorats. Les reaccions de substitució es van portar a terme en el si de THF, en presència de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (6 equivalents) com a base i  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  en quantitat estequiomètrica per solubilitzar l'anió tiolat (esquema 18). Aquest mètode havia estat descrit en nostre grup ja que va mostrar ser eficaç per dur a terme reaccions  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  amb altres substrats (veure apartat 1.1.3).



**Esquema 18.** Preparació dels sulfurs derivats del clorur de cianuril.

El primer tiol assajat va ser el propantiol. Donada l'elevada reactivitat d'aquest, l'addició del tiol es va fer lentament, obtenint el producte **5** amb un 68% de rendiment. Alhora de seguir la reacció, la ressonància magnètica de protó, la cromatografia en capa prima i CG no es van poder usar ja que no ens donaven informació concloent per discernir entre la formació de producte mono-, di- o tri-substituït. Per aquest motiu, la reacció es va seguir per  $^{13}\text{C}$ -RMN, on tant el producte de partida com el final presentaven un únic senyal aromàtic, el qual es va desplaçar cap a camps baixos degut a la substitució del clorurs pel tiolats (per exemple  $\delta = 172.88$  per **1** i  $\delta = 179.82$  ppm per **5**). Abans de fer reaccionar el tiol fluorat, vàrem provar la mateixa reacció amb un tiol de cadena més llarga, és a dir, més similar al substrat objectiu. Quan vam repetir la reacció usant l'hexadecantiol, vam obtenir el producte **7** amb un 85% de rendiment. A la literatura trobem compostos d'aquest tipus, els quals són usats com additius lubricants, antioxidants, anticorrosius, presenten resistència i alta estabilitat tèrmica. Finalment, vam assajar la reacció usant 3 equivalents de *1H,1H,2H,2H*-perfluorodecantiol. El compost altament fluorat **7** (64% de F) es va obtenir amb un 68% de rendiment (figura 16). Aquest, va resultar ser insoluble en dissolvent orgànics comuns i en aigua, tampoc va ser gaire soluble en alguns solvent fluorats com per exemple Galden HT-135, CFC-113. Els resultats es troben resumits en la taula 2.





**Figura 16.** Compost tipus estrella **7** altament fluorat.

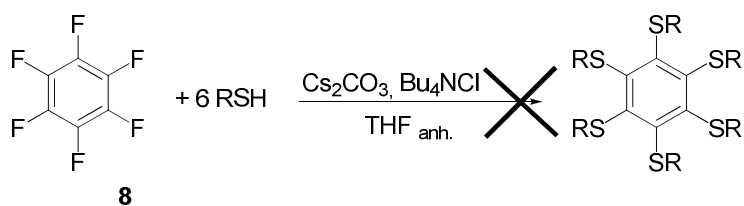
Entrada	RSH	T (°C)	Temps	Producte	Rdt. %
1	<b>2</b>	t. a.	4 dies	<b>5</b>	68
2	<b>3</b>	t. a.	6 dies	<b>6</b>	85
3	<b>4</b>	t. a.	7 dies	<b>7</b>	68

**Taula 2.** Resultat de la  $S_NAr$  de **1** (esquema 18).

### Sulfurs aromàtics derivats de l'hexafluoro i hexaclorobenzè

Seguint amb la mateixa metodologia, vam estudiar la substitució nucleòfila aromàtica de l'hexafluorobenzè, **8**. Es va seleccionar el fluorur com a grup sortint donat que generalment el fluor és millor grup sortint per les  $S_NAr$ . Aquestes reaccions es veuen afavorides per la presència de grups electroatracients en les posicions *orto* i *para*, en canvi són desafavorides per la presència de grups eletrodonadors.

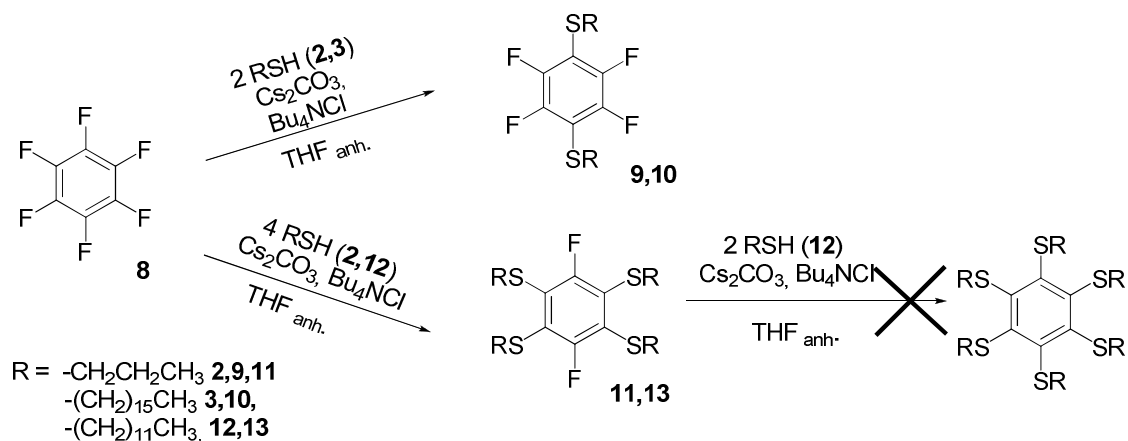
La primera reacció assajada va ser entre el propantiol i l'hexafluorobenzè amb una relació molar 6 a 1. A l'espectre de  $^{13}C$ -RMN s'observaren més d'un carboni aromàtic, la qual cosa indicava que no s'havia assolit la substitució de tots els fluors. Tot i deixar la reacció durant 20 dies i escalfar a reflux, en cap cas es va aconseguir al producte desitjat (esquema 19).



**Esquema 19.** Reacció de  $S_NAr$  entre **8** i diversos tiols.

Arribat aquest moment, i donades les dificultats per preparar productes hexasubstituïts, ens vam proposar preparar els corresponents productes disubstituïts. Es va repetir la reacció només amb dos equivalents de tiol. Quan es va enregistrar l'espectre de  $^{13}C$ -RMN, només es van observar dos pics aromàtics. Mitjançant espectrometria de masses es va confirmar que es tractava del producte de disubstitució. Per altra banda, gràcies a l'espectre de ressonància magnètica nuclear de  $^{19}F$ , en el qual només s'observava un senyal ( $\delta = -134$  ppm), vam determinar que la substitució havia tingut lloc en disposició *para*. Havíem obtinguts els productes de disubstitució tant usant el propantiol com l'hexadecantiol amb un 81 i 94% de rendiment respectivament, tots dos a temperatura ambient (esquema 20, taula 3).

Donat que els espectres dels productes disubstituïts no es corresponien als espectre que s'havien obtingut en usar 6 equivalents, vam repetir les reaccions usant 4 equivalents de tiol, obtenint-se dos productes nous. Mitjançant espectrometria de masses es va poder confirmar que es tractava dels productes tetrasubstituïts **11** i **13**, els quals es van obtenir amb un 88 i 92% de rendiment. A la ressonància magnètica del fluor només es va observar la presència d'un únic ( $\delta = -98$  ppm), indicant que els dos F estan en disposició *para*. Cal dir però, que la reacció no es va dur a terme a temperatura ambient, va ser necessari escalfar a 40 °C per obtenir **11**, i a 70 °C per obtenir **13**. Es va intentar substituir els dos fluors restants fent reaccionar el producte tetrasubstituït amb dos equivalents de tiol, però en aquest cas tampoc es va obtenir producte hexasubstituït.



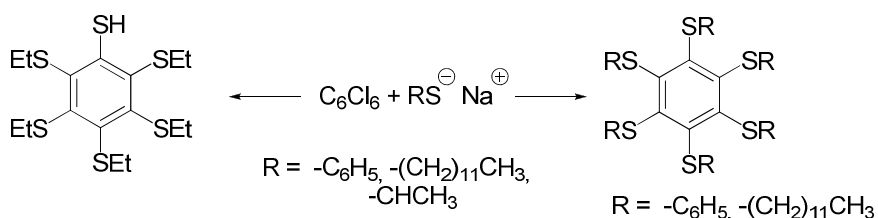
**Esquema 20.** Preparació dels compostos di- i tetrasubstituïts.

Entrada	RSH	T (°C)	Temps	Producte	Rdt. %
1	<b>2</b>	t. a.	1 dia	<b>9</b>	81
2	<b>3</b>	t. a.	3 dies	<b>10</b>	94
3	<b>2</b>	40	3 dies	<b>11</b>	88
4	<b>12</b>	70	14 dies	<b>13</b>	92

Taula 3. Reacció de **8** amb tiols.

En cap cas es van observar els productes mono-, tri- o pentasubstituïts. Aquests resultats indiquen que la segona substitució es més ràpida que la primera, i que la quarta és més ràpida que la tercera, a la literatura trobem altres exemples on observen aquest fet.<sup>56</sup>

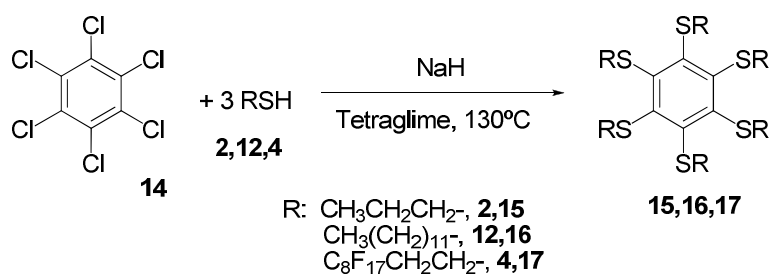
Donat que aquest mètode no era idoni per a l'obtenció dels productes hexasubstituïts, va ser necessària la cerca de noves condicions de reacció. Pastor i Hessell<sup>57</sup> descriuen un mètode basat en la utilització de NaH com a base en el si de tetraetilenglicol dimetil èter (tetraglime) a 130 °C per substituir halurs d'aril desactivats mitjançant el qual van aïllar l'hexakis(dodeciltio)benzè i l'hexakis(feniltio)benzè a partir de l'hexaclorobenzè. Un fet curiós, és que quan varen voler sintetitzar l'hexakis(etiltio)benzè, van aïllar el pentaquis(etiltio)benzè, ja que havia tingut lloc la desalquilació a través de la S<sub>N</sub>2 d'un tiolat addicional sobre el grup -SCH<sub>2</sub>- (esquema 21).

Esquema 21. Resultats de la S<sub>N</sub>Ar entre C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> i RSNa.

Així doncs, basant-nos en aquests resultats es va fer reaccionar l'hexaclorobenzè amb els tiols **2**, **4**, **12**, obtenint-se els productes **15**, **16**, **17** amb un 93, 73 i 54% de rendiment respectivament (esquema 22, taula 4). En el cas del propantiol no es va observar producte de desalquilació. Finalment, vam obtenir el compost polifluorat **17** (66% de F) (figura 17), el qual va resultar ser insoluble en dissolvents orgànics comuns i força insoluble en alguns fluorats.

<sup>56</sup> Arisawa, M.; Suzuki, T.; Ishikawa, T.; Yamaguchi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12214.

<sup>57</sup> Pastor, S. D.; Hessell, E. T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4812.



Esquema 22. Preparació dels compostos hexasubstituïts.

Entrada	RSH	T (°C)	Temps	Producte	Rdt. %
1	2	130.	42 h	15	93
2	12	130	42 h	16	73
3	4	130	42 h	17	54

Taula 4. Reacció de l'hexaclorobenzè amb tiolats.

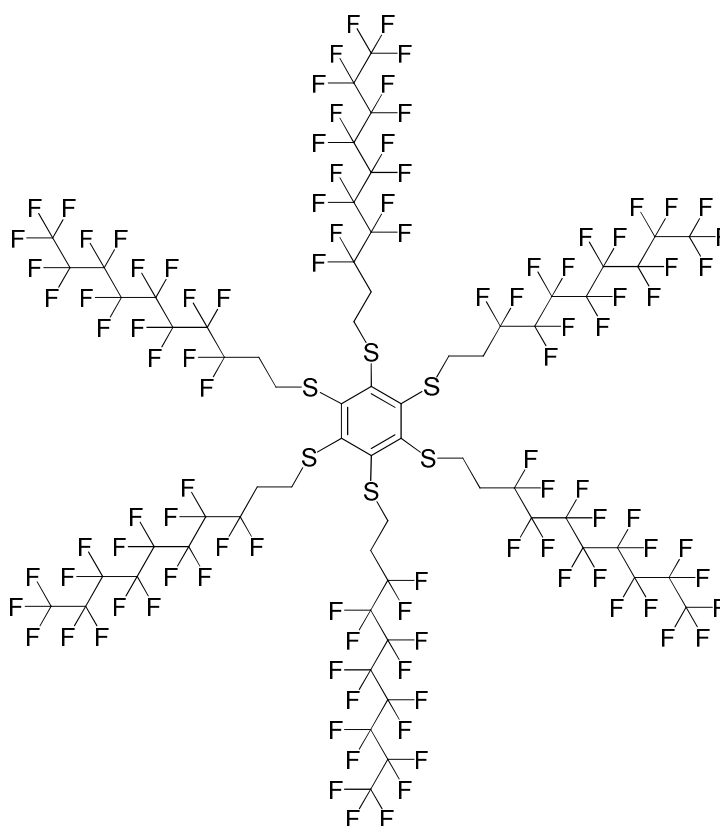


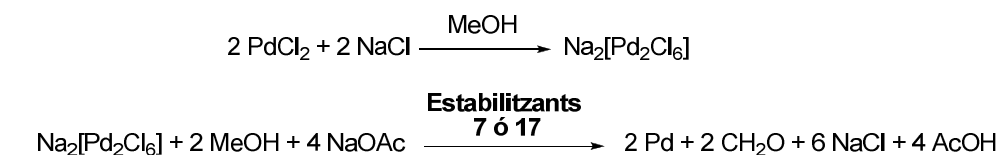
Figura 17. Compost tipus estrella 17 altament fluorat.

Per obtenir el producte 17 s'havien canviat simultàniament les condicions de reacció, així com el reactiu de partida, per tant per acabar aquest apartat, ens calia estudiar si la reacció tenia lloc quan es partia de l'hexafluorobenzè. Així doncs, vam fer reaccionar

l'hexafluorobenzè amb el dodecantiol a 130 °C en el si de tetraglisme durant 42 h però, en aquest cas vam observar la formació del producte tetrasubstituit. Per tant, tot i que en les  $S_NAr$  el fluor sol ser millor grup sortint que el clor, això pot veure's alterat quan es treballa amb halurs d'aril desactivats.

### 3.1.1.2 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats

El pal·ladi és un metall molt usat en catàlisi orgànica però, en comparació, relativament poc usat en la indústria química, a causa de les dificultats en la seva recuperació i reutilització a nivell industrial. Per tant, el desenvolupament de metodologia que permeti recuperar i reutilitzar el metall és un camp d'elevat interès. Una aproximació a aquesta recuperació del metall és llur estabilització en forma de nanopartícules. Per tant, tenint en compte els objectius d'aquesta tesi, un cop obtinguts els compostos altament fluorats **7** i **17**, el següent pas era estudiar la seva capacitat estabilitzadora. El mètode emprat consisteix inicialment en la preparació de l'hexaclorodipal·ladat de sodi a partir de  $PdCl_2$  i  $NaCl$  en el si de metanol, a temperatura ambient durant 24 hores, mètode emprat en el grup de recerca.<sup>58</sup> A continuació, es filtra el residu no dissolt, es dilueix la solució amb més dissolvent i s'addiciona l'estabilitzant, la mescla s'escalfa a 60 °C i es deixa 24 h més. Finalment, s'afegeix acetat sòdic per provocar la precipitació de les nanopartícules en forma de sòlid negre. Aquest es separa de la solució per centrifugació i es renta successivament amb MeOH,  $H_2O$  i acetona (esquema 23). A la taula 5 es mostren els resultats obtinguts pels estabilitzants **7** i **17**.



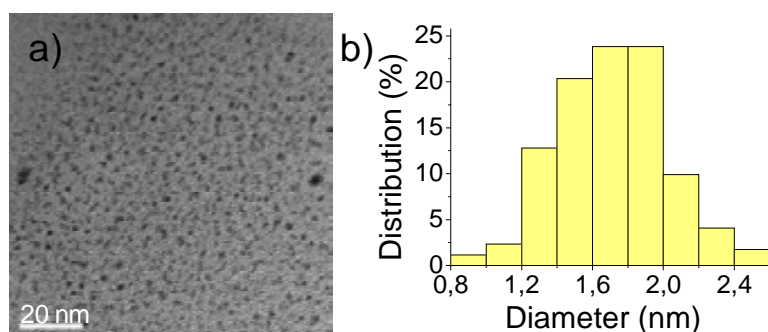
**Esquema 23.** Preparació de nanopartícules de Pd(0) pel mètode de reducció química.

Lot	Estabilitzant	Estabilitzant (mg)	$PdCl_2$ (mg)	Relació molar M:E	Ø (nm)	%Pd
1	<b>7</b>	100	12.5	1:1	1.7 ± 0.3	7.30
2	<b>7</b>	250	60	2:1	2.2 ± 0.8	11.87
3	<b>7</b>	250	60	2:1	1.7 ± 0.7	12.87
4	<b>7</b>	250	60	2:1	2.3 ± 0.7	13.40
5	<b>17</b>	150	9.3	1:1	1.6 ± 0.2	3.24

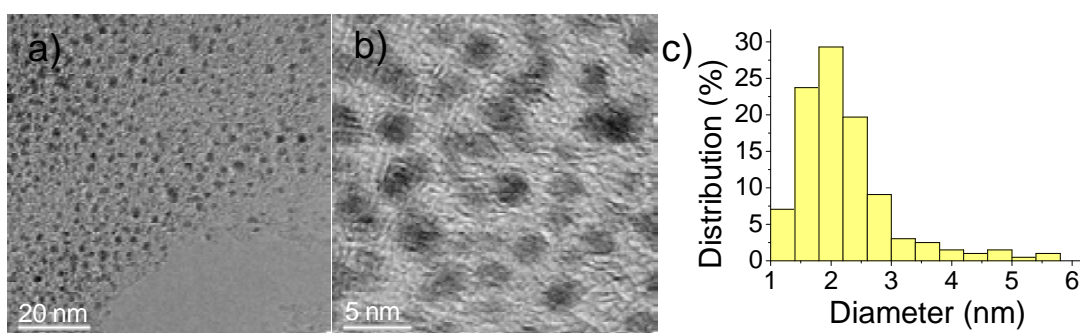
**Taula 5.** Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pels compostos **7** i **17**.

<sup>58</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroja, S.; *Organometallics* **2001**, *20*, 4524.

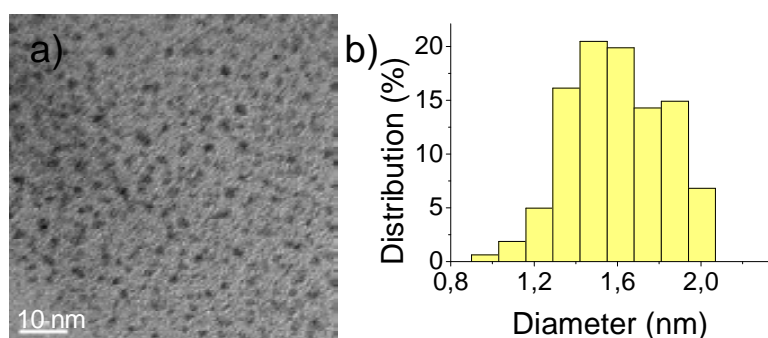
A partir de la microscòpia TEM (figures 18, 19 i 20) vam confirmar la presència de nanopartícules petites ( $\varnothing = 2\text{nm}$ ). A més, en les imatges HR-TEM es poden observar els plans cristal·lins de les nanopartícules (figura 19b). L'estabilització de les nanopartícules per **7** es va assajar diversos cops, sent el diàmetre de les nanopartícules i el percentatge de metall similar en tots ells, per tant el mètode emprat és força reproducible.



**Figura 18.** Imatges (a) TEM i (b) histograma del Lot 1.



**Figura 19.** Imatges (a) TEM, (b) HR-TEM i (c) histograma del Lot 2.



**Figura 20.** Imatges (a) TEM, (b) histograma del Lot 5.

Quan es va enregistrar els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN dels sòlids obtinguts, vam observar que aquests eren iguals als dels estabilitzants, indicant la inexistència de cap altra

espècie orgànica que pogués establir la nanopartícula així com l'absència de coordinació entre el metall i l'estabilitzant, donat que possiblement l'espectre s'hagués modificat per l'existència de coordinació.

La presència del Pd en estat d'oxidació 0 es va demostrar mitjançant experiments de difracció d'electrons (ED) en el propi microscopi (figura 21), on els espais obtinguts de la difracció de les nanopartícules coincideix amb els espais teòrics de Pd(0) amb empaquetament cúbic compacte, fcc.

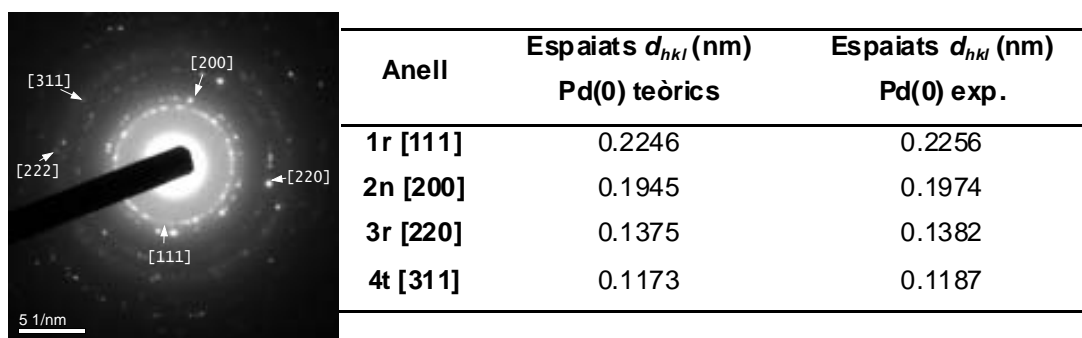
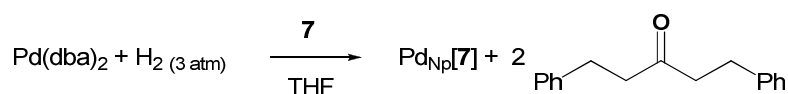


Figura 21. Difracció d'electrons i taula d'espais  $d_{hkl}$  de lot 1.

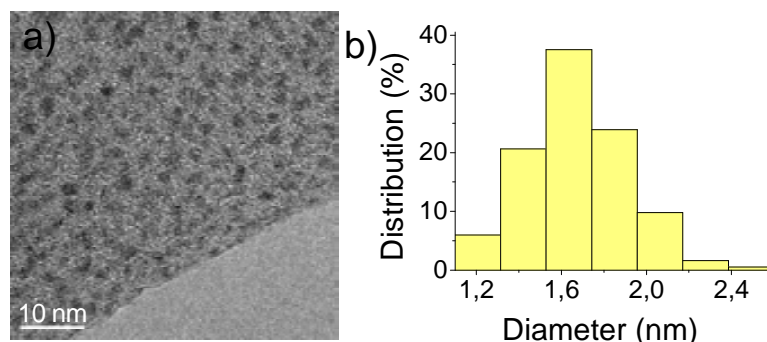
Els nous compostos van mostrar ser bons estabilitzants de nanopartícules de pal·ladi(0). Possiblement, les primeres interaccions entre els metall i l'estabilitzant són degudes a la presència dels àtoms de sofre i nitrogen. Un cop formats els nanoclústers, les cadenes fluorades proporcionen estabilització estèrica que evita l'aglomeració.

Es va assajar la preparació de les nanopartícules a través de l'aproximació organometàlica (esquema 24) usant Pd(dba)<sub>2</sub> com a precursor. Al hidrogenar les olefines de la *trans,trans*-dibenzilidenacetona a 3 atm de pressió, aquesta perd la capacitat de coordinar-se al Pd, i s'allibera en el si de la solució on hi ha l'estabilitzant.



Esquema 24. Síntesi de nanopartícules de Pd(0) a través de l'aproximació organometàlica.

Per poder treballar a pressió, la reacció s'ha dut a terme en una ampolla de Fischer-Porter. Després de deixar el cru de reacció 48 hores sota atmosfera de H<sub>2</sub>, aquest continuava tenint color granatós corresponent al Pd(dba)<sub>2</sub>. No obstant, el sòlid present en l'ampolla de Fischer-Porter es va centrifugar i rentar amb èter. Mitjançant TEM vam observar la formació de nanopartícules de Pd(0) amb un diàmetre de 1.7 ± 0.3 nm (figura 22).



**Figura 22.** Imatge TEM i histograma de les nanopartícules preparades pel mètode d'hidrogenació.

Comparant els dos mètodes emprats, el de la reducció química va resultar més pràctic i per tant no vam seguir investigant el mètode d'hidrogenació.

Les nanopartícules obtingudes per reducció química es van estudiar com a catalitzadors en reaccions de formació d'enllaços C-C. Tot i la poca solubilitat de les nanopartícules en els dissolvents fluorats, la idea era usar el nou material en condicions bifàsiques organo-fluorades ja que proporcionarien una manera fàcil de reciclar i recuperar el catalitzador.

### 3.1.1.3 Reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per pal·ladi

#### Reacció de Mizoroki-Heck

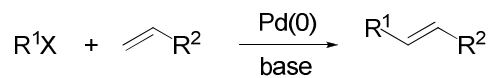
La reacció de Mizoroki-Heck<sup>59</sup> és una de les reaccions més importants en la formació d'enllaços C-C en síntesi orgànica i va ser descoberta, independentment, per Heck<sup>60</sup> i

<sup>59</sup> Articles de revisió sobre la reacció de Heck i les seves aplicacions: (a) Kalinin, V. N. *Synthesis* **1992**, 413. (b) de Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 33, 2379. (c) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 2. (d) Neghisi, E.; Copéret, C.; Ma, S.; Liou, S.-Y.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 365. (e) Jeffery, T. *Adv. Metal-Organic. Chem.* **1996**, 5, 153. (f) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427. (g) Beller, M. M.; Riermeier, T. H.; Stark, G. *Trans. Met. For Org. Synth.* **1998**, 1, 208. (h) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009. (i) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 173, 249. (j) Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7449. (k) de Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1086. (l) Link, J. T. *Org. React.* **2002**, 60, 157. (m) Dounay, A.B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945. (n) Guiry, P.J.; Kiely, D. *Current Org. Chem.* **2004**, 8, 781. (o) Prashad, M. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 6, 181. (p) Miyaura, N. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1522. (q) Reetz, M. T.; de Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559. (r) Shibasaki, M.; Vogl, E. M.; Ohshima, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1533. (s) Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2308. (t) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, 61, 11771. (u) Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1281. (v) Polshettiwar, V.; Molnár, Á. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6949.

<sup>60</sup> (a) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320. (b) Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146.



Mizoroki<sup>61</sup> a principis dels anys 70. Es basa en l'arilació o alquenilació d'una olefina catalitzada per Pd(0) en condicions bàsiques (esquema 25).



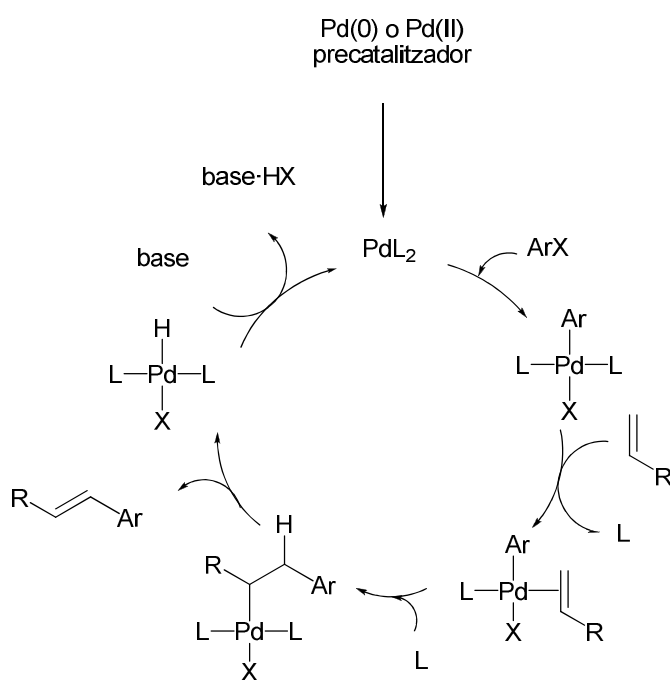
R<sup>1</sup> = aril, vinil

R<sup>2</sup> = grups electroatracients, electrodonadors

X = Cl, Br, I, OTf, OTs, N<sub>2</sub><sup>+</sup>

**Esquema 25.** Reacció de Heck

El mecanisme proposat és el següent (esquema 26):



**Esquema 26.** Mecanisme de la reacció de Heck.

El cicle catalític s'inicia amb l'addició oxidant de l'halur d'aril a l'espècie catalítica, seguida de la pèrdua d'un lligand que crea una vacant perquè pugui entrar l'alquè. La coordinació de l'alquè forma un complex π que a través d'una inserció migratòria acaba formant un complex σ inestable que mitjançant una β-eliminació dona el producte desitjat. Finalment, la base permet la regeneració del catalitzador.

En els darrers anys s'estan buscant altres grups sortint, alternatius als clàssics halurs i triflats, amb objectiu de trobar substrats més reactius i desenvolupar procediments en condicions més suaus de reacció. De les diverses alternatives assajades, els

<sup>61</sup> Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 581.

nucleòfugs que han trobat una aplicació més àmplia han estat les sals de diazoni,<sup>62</sup> que presenten importants avantatges respecte els halurs orgànics: i) fàcil preparació a partir d'anilines, ii) el nucleòfug present en les sals de diazoni (N<sub>2</sub>) presenta reactivitat superior al bromur i iodurs, iii) permeten treballar a temperatures més baixes, i iv) no es requereix la presència de base al medi.

L'activació per microones s'està convertint en una eina poderosa en síntesi orgànica, donat que presenta alguns avantatges respecte a la calefacció convencional, permet reduir els temps de reacció, obtenir productes més purs i millorar els rendiments.<sup>63</sup> La radiació de microones és una forma de radiació electromagnètica. Quan una molècula amb moment dipolar s'introdueix en un camp elèctric, s'alinea en el camp. Si el camp elèctric oscil·la, l'orientació de les molècules canvia com a resposta a cada oscil·lació provocant un escalfament. Les característiques d'escalfament d'un determinat material (com per exemple el dissolvent) sota irradiació per microones depèn de llur propietats dielèctriques. L'habilitat d'una substància per convertir energia electromagnètica en calor ve determinada pel factor de dissipació,  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ , on  $\epsilon''$  és la pèrdua dielèctrica, que és indicativa de l'eficiència amb que la radiació electromagnètica es converteix en calor, i  $\epsilon'$  és la constant dielèctrica que descriu l'habilitat de les molècules per ser polaritzades per un camp magnètic. Un medi de reacció amb un elevat valor de  $\tan \delta$  ens proporciona una absorció eficient, i conseqüentment, un ràpid escalfament. Les molècules apolars com el toluè, tetraclorur de carboni, èter dietílic i benzè són poc actives per microones, mentre que les molècules polars com la DMF, acetonitril, diclorometà, etanol i aigua ho són molt més. L'any 1996, Larhed<sup>64</sup> i col·laboradors van descriure el primer exemple de reacció de Heck assistida per microones. A partir d'aquest moment, molt grups han estudiat la reacció de Heck activada per microones, modificant els substrats, els catalitzadors així com les condicions de reacció.

#### Reacció de Suzuki

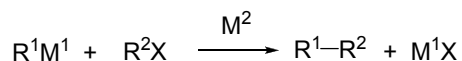
Altres tipus de reaccions catalitzades per Pd són els acoblament creuats, que condueixen a la formació d'enllaços C-C i que queden representats de manera general a l'esquema 27, on M<sub>1</sub> actua com a metall estequiomètric i M<sub>2</sub> com a catalític.

---

<sup>62</sup> Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4622.

<sup>63</sup> (a) Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225. (b) Getvoldsen, G. S.; Elander, N.; Stone-Elander, S. A. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2255. (c) Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 717. (d) Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250. (e) Koopmans, C.; Iannelli, M.; Kerep, P.; Klink, M.; Schmitz, S.; Sinnwell, S.; Ritter, H. *Tetrahedron* **2006**, 62, 4709. (f) Singh, B. K.; Kaval, N.; Tomar, S.; Van der Eycken, E.; Parma, V. S. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, 12, 468.

<sup>64</sup> Larhed, M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9582.

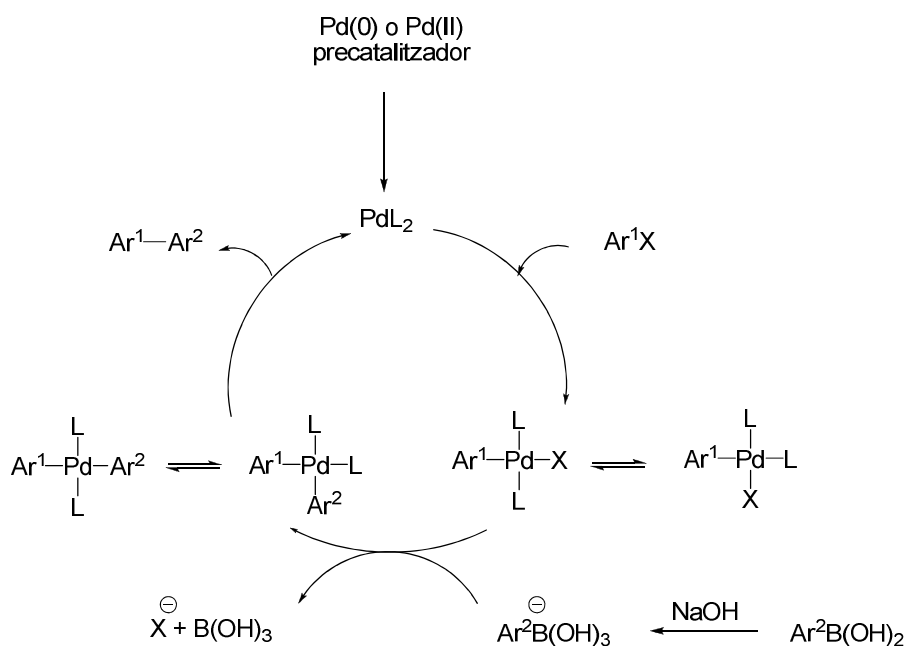


$M^1$  = Mg (Kumada)  
 Zg (Negishi)  
 Al (Negishi)  
 Zr (Negishi)  
 Sn (Stille)  
 B (Suzuki)...  
 $M^2$  = Fe, Ni, Cu, Pd, Rh...  
 $X$  = I, Br, Cl,  $OSO_2R$ ...

**Esquema 27.** Acoblaments creuats.

L'acoblament de Suzuki-Miyaura<sup>65</sup> és el més utilitzat a causa de la gran estabilitat dels àcids arilborònics, la compatibilitat amb una àmplia varietat de grups funcionals, la gran varietat d'àcids borònics disponibles comercialment, la fàcil separació dels productes del cru de reacció i eliminació dels derivats de bor (no tòxics), possibilitat d'emprar aigua com a dissolvent o co-dissolvent. Aquest acoblament requereix la utilització d'una base que sol ser inorgànica.

El cicle catalític per aquesta reacció es representa a l'esquema 28.



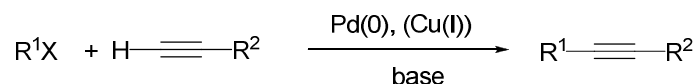
**Esquema 28.** Mecanisme de la reacció de Suzuki.

<sup>65</sup> Articles de revisió sobre acoblaments de Suzuki: (a) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419. (b) Martin, A. R.; Yang, Y. *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 221. (c) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 213. (d) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457. (e) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147. (f) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83. (g) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633. (h) Corbet, J.-P.; Magnani, G. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2651. (i) Kotha, S.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1221. (j) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 3047.

El cicle s'inicia amb l'addició oxidant de l'halur orgànic al complex de Pd(0). El següent pas és una reacció de transmetal·lació amb l'àcid borònic seguida d'una eliminació reductora per donar el producte d'acoblament i recuperar el catalitzador.

### Reacció de Sonogashira

Un altre exemple de reacció de formació d'enllaços C-C catalitzada per Pd és la reacció de Sonogashira.<sup>66</sup> Consisteix en l'acoblament entre un acetilè terminal i un derivat d'aril, heteroaril o vinil (Esquema 29). La reacció, desenvolupada independentment per Sonogashira,<sup>67</sup> Heck<sup>68</sup> i Cassar<sup>69</sup> l'any 1975, té moltes aplicacions en síntesi de substàncies biològicament actives. La presència de Cu, procediment descrit per Sonogashira, permet dur a terme la reacció amb condicions més suaus. No obstant, des del seu descobriment, s'han realitzat nombrosos treballs per modificar el protocol original, amb els objectius d'incloure una ampla gama de reactius i de limitar els inconvenients principals de la reacció: la presència de sals de coure (que poden induir a homoacoblaments d'alquins terminals de tipus Glaser<sup>70</sup>) i de fosfines (fàcilment oxidables).



R<sup>1</sup> = aril, heteroaril, vinil

R<sup>2</sup> = aril, heteroaril, alquenil, alquil, SiR<sub>3</sub>

X = I, Br, Cl, OTf

**Esquema 29.** Reacció de Sonogashira.

El mecanisme no està del tot resolt, però hi ha propostes tant per la versió on s'utilitza coure(I) com a cocatalitzador com per la versió on no es necessita (esquema 30).

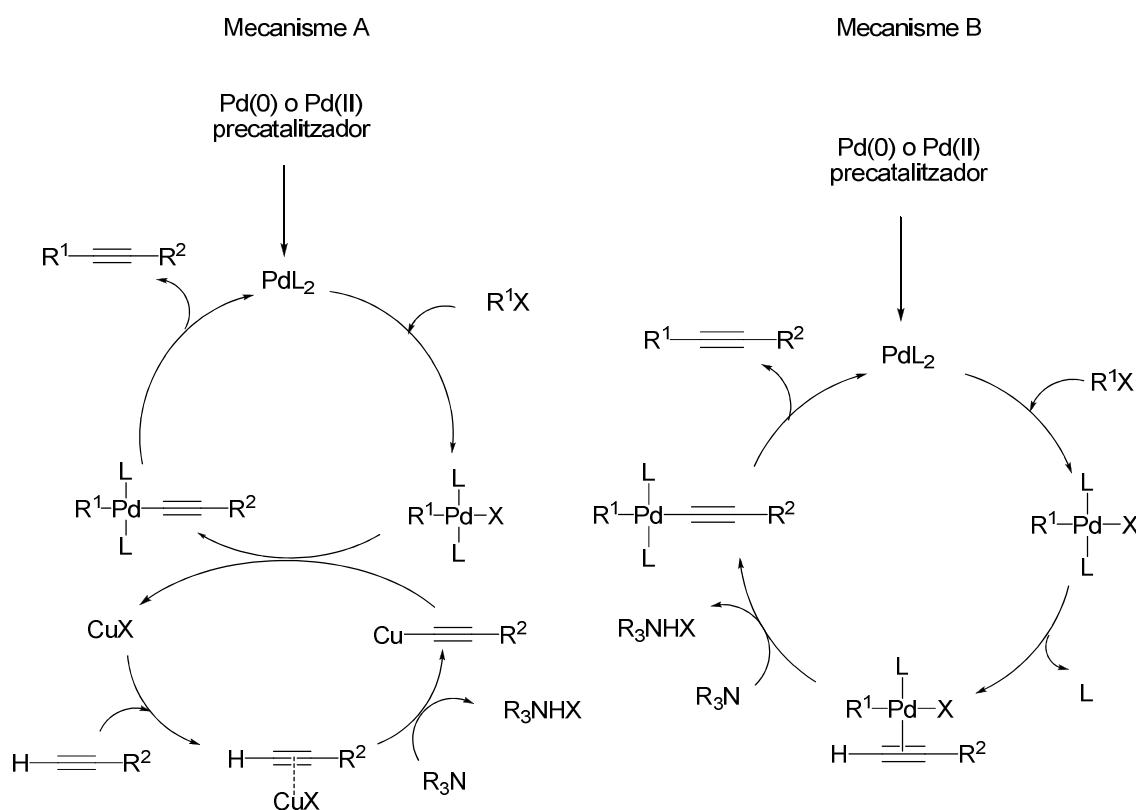
<sup>66</sup> (a) Sonogashira K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46. (b) Sonogashira, K. *In Handbook or Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, vol. 1, pàg. 493. Neghisi, E. Ed.; John Wiley & Sons: New York, **2002**. (c) Neghisi, E.; Anastasia, L. *Chem Rev.* **2003**, 103, 1979. (d) Jutand, A. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 565. (e) Alacid, E.; Alonso, D. A.; Botella, L.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Chem. Rec.* **2006**, 6, 117. (f) Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834. (g) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.

<sup>67</sup> Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.

<sup>68</sup> Diek, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259.

<sup>69</sup> Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.

<sup>70</sup> Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632.



**Esquema 30.** Mecanisme proposat per la reacció de Sonogashira amb coure (A) i sense coure (B).

### 3.1.1.3.1 Reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per nanopartícules de pal·ladi(0)

La utilització de nanopartícules metàl·liques en el camp de la catàlisi ha experimentat un notable creixement en els darrers anys. Diversos estabilitzadors, suports i procediments sintètics han estat descrits. Aquests materials han estat principalment usats en reaccions de formació d'enllaços C-C, hidrogenacions i oxidacions.<sup>71</sup>

#### Reacció de Heck

Les nanopartícules de pal·ladi han estat molt usades com a catalitzadors en reaccions de Heck entre alquens i haloarens. Diversos grups han observat la formació *in situ* de nanopartícules de pal·ladi quan la reacció es portava a terme sota condicions clàssiques (utilització d'una base en el si d'un dissolvent polar, temperatures elevades en presència d'una font de pal·ladi(II) i lligands que puguin estabilitzar les espècies de Pd(0) formades durant la reacció), les quals semblen ser el catalitzador real o el

<sup>71</sup> Pleixats, R.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M. *Pd nanoparticles First Update in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Paquette, L. A.; Crich, D.; Fuchs, P. L.; Molander, G. Eds.; John Wiley & Sons: New York, **2008**.

precursor a través del *leaching* de pal·ladi al medi de reacció.<sup>72</sup> En el grup, les nanopartícules de pal·ladi estabilitzades pel 1,5-bis(4,4'-bis(perfluorooctil)fenil)-1,4-pentadien-3-ona han estat emprades com catalitzadors recuperables sota condicions de catàlisi bifàsica orgànica-fluorada.<sup>73</sup> Per altra banda, els macrocicles triolefínics de 15 baules polioxietilenats o perfluorats sintetitzats en el grup han mostrat ser excel·lents estabilitzadors de Pd<sub>Np</sub>, les quals s'han emprat en reaccions de Heck. L'espècie catalítica s'ha pogut reciclar mitjançant filtració i reutilització.<sup>74</sup> Diversos grups han descrit l'estabilització de nanopartícules metàl·liques mitjançant polímers.<sup>75</sup> Aquests catalitzadors solen ser més robustos, fàcilment reciclables i presenten activitats elevades tant en catàlisis homogènia com heterogènia. També s'han descrit nanopartícules estabilitzades per micel·les, sovint per la presència de copolímers que contenen una part hidrofòbica i una altra hidròfila. Altres autors descriuen nanopartícules encapsulades en dendrimers utilitzades com a catalitzadors homogenis recuperables.<sup>76</sup> També trobem exemples de reaccions de Heck amb cloroarens no activats catalitzades per Pd<sub>Np</sub> estabilitzades per hidròxids de doble capa.<sup>77</sup> Gels de sílice,<sup>78</sup> titània, alumina, aerogels,<sup>79</sup> zeolites<sup>80</sup> i nanotubs de carboni<sup>81</sup> han mostrat ser bons suports per estabilitzar Pd<sub>Np</sub>, proporcionant catalitzadors heterogenis fàcilment recuperables amb elevades superfícies. En els darrers anys s'ha incrementat l'ús dels líquids iònics com a "dissolvents verds" en reaccions orgàniques. La formació *in situ* de

<sup>72</sup> Thathagar, M. B.; Ten Elshof, J. E.; Rothenberg, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2886.

<sup>73</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S.; *Organometallics* **2001**, *20*, 4524.

<sup>74</sup> Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; de Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584.

<sup>75</sup> (a) Houdayer, A.; Schneider, R.; Billaud, D.; Ghanbaja, J.; Lambert, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1239. (b) Luo, C.; Zhang, Y.; Wang, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *229*, 71. (c) Gniewek, A.; Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J.; Kępiński, L.; Wrzyszczyk, J.; Tylus, W. *J. Catal.* **2005**, *229*, 332. (d) Chen, Y.; Frey, H.; Thomann, R.; Stiriba, S.-E. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1837. (e) Meier, M. A. R.; Filali, M.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3001. (f) Park, Ch. M.; Kwon, M. S.; Park, J. *Synthesis* **2006**, 3790. (g) Panziera, N.; Pertici, P.; Barazzone, L.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Salvadori, P.; Borsacchi, S.; Geppi, M.; Veracini, C. A.; Martra, G.; Bertinetti, L. *J. Catal.* **2007**, *246*, 351.

<sup>76</sup> (a) Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 14. (b) Badetti, E.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M. *Langmuir* **2008**, *24*, 2090.

<sup>77</sup> Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127.

<sup>78</sup> (a) Kim, N.; Kwon, M. S.; Park, Ch. M.; Park, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7057. (b) Li, L.; Zhang, L.-X.; Shi, J.-L.; Yan, J.-N.; Liang, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *283*, 85. (c) Huang, L.; Wang, Z.; Ang, T. P.; Tan, J.; Wong, P. K. *Catal. Lett.* **2006**, *112*, 219. (d) Wang, Z.; Xiao, P.; Shen, B.; He, N. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* **2006**, *276*, 116.

<sup>79</sup> (a) Anderson, K.; Cortiñas Fernández, S.; Hardacre, C.; Marr, P. C. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *7*, 73. (b) Martínez, S.; Vallribera, A.; Cotet, C. L.; Popovici, M.; Martín, L.; Roig, A.; Moreno-Mañas, M.; Molins, E. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1342. (c) Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Schubert, U.; Roig, A.; Molins, E. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1093. (e) Vallribera, A.; Molins, E. *Aerogel Supported Nanoparticles in Catalysis In Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pag 161.

<sup>80</sup> (a) Mandal, S.; Roy, D.; Chaudhari, R. V.; Sastry, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3714. (b) Ren, N.; Yang, Y.-H.; Zhang, Y.-H.; Wang, Q.-R.; Tang, Y. *J. Catal.* **2007**, *246*, 215.

<sup>81</sup> Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 97.

Pd<sub>Np</sub> va ser observada per Srinivasan<sup>82</sup> després de la reacció de Heck entre l'acrilat d'etil i el iodobenzè en el si d'un líquid iònic catalitzada per un complex de Pd. Altres grups han estudiat la reacció de Heck catalitzada per Pd<sub>Np</sub> estabilitzades per líquid iònics.<sup>83</sup>

### Reacció de Suzuki

Les nanopartícules de pal·ladi també han estat àmpliament usades en acoblaments de Suzuki. Així, trobem Pd<sub>Np</sub> incorporades a polímers de poliestirè. Per exemple, Park i col·laboradors han preparat Pd<sub>Np</sub> a partir de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> i el polímer orgànic.<sup>75f</sup> Per la seva part, el grup de El-Sayed ha estudiat l'efecte de l'estabilització de Pd<sub>Np</sub> en reaccions de catàlisi, mitjançant diversos lots de Pd<sub>Np</sub> estabilitzades per la polivinilpirrolidona (PVP), amb diferents diàmetres, i va observar un augment de l'activitat catalítica quan disminuïa el diàmetre de la partícula.<sup>84</sup> A més, poli(N,N-dialquilcarboïmides) han mostrat ser bons estabilitzants de Pd<sub>Np</sub> actives en reaccions de Suzuki, les qual han estat realitzades sota calefacció convencional i microones.<sup>85</sup> Quan Corma i García han dut a terme la reacció de Suzuki catalitzada per un complex organometàl·lic de pal·ladi en el si de poli(etilenglicol) (PEG) han observat la formació de nanopartícules estabilitzades pel PEG.<sup>86</sup> També existeixen exemples de polímers inorgànics com a suports de Pd<sub>Np</sub>, com és el cas del gel de sílice modificat MCM-41<sup>87</sup> o el gel de sílice comercial Kieselge 100.<sup>88</sup> Per la seva part, el grup de Park, va preparar Pd<sub>Np</sub> a partir de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> en una mescla de tetra(etilenglicol) i tetrametoxisilà i posteriorment mitjançant l'addició d'aigua tenia lloc la gelificació.<sup>78a</sup> A part dels gels de sílice, altres òxids i hidròxids també han estat emprats com a estabilitzants de nanopartícules de pal·ladi.<sup>77,89</sup> Per altra banda els nanotubs de carboni<sup>90</sup> així com els

<sup>82</sup> Desmukh, R. R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544.

<sup>83</sup> (a) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Laera, S.; Cioffi, N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2929. (b) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4193. (c) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *214*, 45. (d) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fornaro, A.; Sabbatini, L.; Cioffi, N.; Ditaranto, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 5154. (e) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.

<sup>84</sup> (a) Li, Y.; Boone, E.; El-Sayed, M. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 4921. (b) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340. (c) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4357.

<sup>85</sup> (a) Liu, Y.; Khemtong, C.; Hu, J. *Chem. Commun.* **2004**, 398. (b) Hu, J.; Liu, Y. *Langmuir* **2005**, *21*, 2121.

<sup>86</sup> Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9848.

<sup>87</sup> Das, D. D.; Sayari, A. *J. Catal.* **2007**, *246*, 60.

<sup>88</sup> Bedford, R. B.; Singh, U. G.; Walton, R. I.; Williams, R. T.; Davis, S. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701.

<sup>89</sup> (a) Kantam, M. L.; Roy, S.; Roy, M.; Sreedhar, B.; Choudary, B. M. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 2002. (b) Kantam, M. L.; Subhas, M. S.; Roy, S.; Roy, M. *Synlett* **2006**, 633.

<sup>90</sup> (a) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340. (b) Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 97.

dendrímers també han mostrat ser excel·lents estabilitzants de Pd<sub>Np</sub>, les quals han resultat ser bons catalitzadors de reaccions de Suzuki.<sup>91</sup>

### Reacció de Sonogashira

A la bibliografia trobem diversos exemples de reaccions de Sonogashira catalitzades per nanopartícules de pal·ladi. Choudary i col·laboradors<sup>77</sup> han descrit la reacció entre el fenilacetilè i diversos cloroarens amb Pd<sub>Np</sub> estabilitzades per hidròxids de doble capa. Park va emprar nanopartícules de Pd encapsulades en una matriu de gel de sílice<sup>78a</sup> o disperses en un polímer orgànic.<sup>75f</sup> També trobem polivinilpirrolidona (PVP) com estabilitzant de nanopartícules de pal·ladi actives en reaccions de Sonogashira. Corma i García<sup>86</sup> van descriure la formació de nanopartícules de pal·ladi en la reacció de Sonogashira en absència de Cu(I) i fosfina catalitzada per un pal·ladacicle en el si de poli(etilenglicol) (PEG) i líquids iònics derivats de sals d'imidazoli.

Com podem veure en els darrers anys el nombre d'articles que descriuen l'ús de nanopartícules en catàlisi ha crescut de forma exponencial (figura 23, font d'informació: SciFinder, cercant articles "nanoparticles" i acotant "catalysis"). Voldria remarcar que el desenvolupament de la majoria de treballs és coetani a la present Tesi (anys 2005-2010).

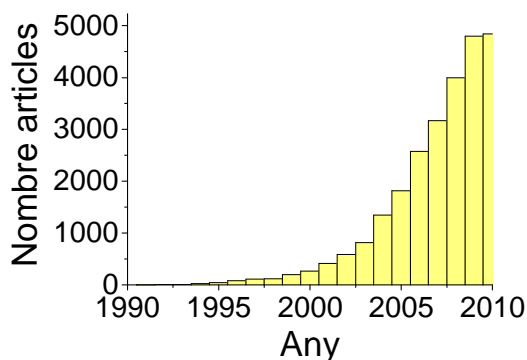


Figura 23. Nombre de publicacions per any.

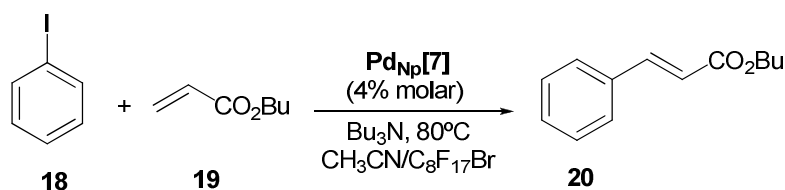
<sup>91</sup> (a) Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1757. (b) Pittelkow, M.; Moth-Poulsen, K.; Boas, U.; Christensen, J. B. *Langmuir* **2003**, 19, 7682. (c) Lemo, J.; Heuzé, K.; Astruc, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4909. (d) Wu, L.; Li, B.-L.; Huang, Y.-Y.; Zhou, H.-F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3605.



### 3.1.1.4 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades per compostos altament fluorats

#### Reacció de Heck

La primera reacció assajada va ser la reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè en condicions de catàlisi bifàsica, usant nanopartícules de pal·ladi(0) com a catalitzador (esquema 31). Les mescles de dissolvent usades prèviament en el grup de recerca eren: CH<sub>3</sub>CN/C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>Br i CH<sub>3</sub>CN/Galden HT-135. Abans de començar els assajos catalítics vam estudiar la solubilitat de les nanopartícules **Pd<sub>Np</sub>[7]** i **Pd<sub>Np</sub>[17]** en aquests dos dissolvent fluorats. Mentre que en el Galden HT-135 no s'observava dissolució de les nanopartícules, aquestes eren parcialment solubles en el C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>Br. Donada la semblant solubilitat dels dos estabilitzants en els dissolvent fluorats, es va iniciar l'estudi amb el material **Pd<sub>Np</sub>[7]** (lot 2) ja que el percentatge de metall era superior.



**Esquema 31.** Reacció de Heck catalitzada per **Pd<sub>Np</sub>[7]** sota catàlisi bifàsica.

La reacció es va portar a terme usant tributilamina com a base, un 4% molar de pal·ladi en el si de CH<sub>3</sub>CN/C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>Br a 80 °C, temperatura a la qual els dos dissolvent són miscibles. Passades 5 hores, es va observar que les nanopartícules havien perdut la solubilitat en el dissolvent fluorat apareixent una interfase que impedia la miscibilitat dels dissolvent. Donada la poca solubilitat dels nostres materials en els dissolvent fluorats així com en dissolvent orgànics comuns i aigua, vam repetir la reacció usant CH<sub>3</sub>CN com a dissolvent, és a dir, en condicions heterogènies donat que en aquests dissolvent el catalitzador no era soluble. A les 48 hores teníem una conversió del 98%, per tant vam aturar la reacció. Per altra banda, vam voler estudiar la reciclabilitat del nostre sistema catalític. Es va separar el catalitzador per centrifugació, es va rentar amb CH<sub>3</sub>CN i es va reutilitzar fins a cinc cicles. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 6.

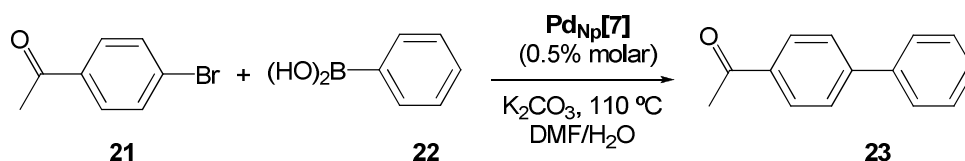
Cicle	1	2	3	4	5
Conv.% <sup>a</sup>	98	95	98	93	100

**Taula 6.** Resultats obtinguts de la reacció de Heck de l'esquema 31. <sup>a</sup> Determinada per <sup>1</sup>H-RMN.

Com hem esmentat anteriorment, la utilització de sals de diazoni presenta certs avantatges respecte la utilització d'halurs o triflats. Així doncs, es va assajar la reacció entre el tetrafluoroborat de benzendiazoni i l'acrilat de butil. Tot i no observar despreniment de  $N_2$ , per CG es va observar la formació de cinamat de butil. Després de 72 h es va tractar la reacció i es va obtenir el producte desitjat amb un 54% de rendiment. Donades les dificultats per seguir la reacció i el baix rendiment, no es va continuar amb aquest estudi. No obstant, aquest resultat és interessant i en el grup es continuarà estudiant en un futur l'ús de sals de diazoni en reaccions de Heck.

### Reacció de Suzuki

Continuant amb l'activitat catalítica dels nostres materials en condicions heterogènies, vam assajar la reacció de Suzuki catalitzada per  $Pd_{Np}[7]$ . Es va fer reaccionar la 4-bromoacetofenona i l'àcid fenilborònic usant  $K_2CO_3$  com a base en una mescla de DMF/ $H_2O$  95/5 usant un 0.5% molar de pal·ladi a 110 °C (esquema 32) durant 4 h. Un cop acabada la reacció, el catalitzador es va separar mitjançant centrifugació i es va reutilitzar 5 cicles (taula 7).



Esquema 32. Reacció de Suzuki catalitzada per  $Pd_{Np}[7]$ .

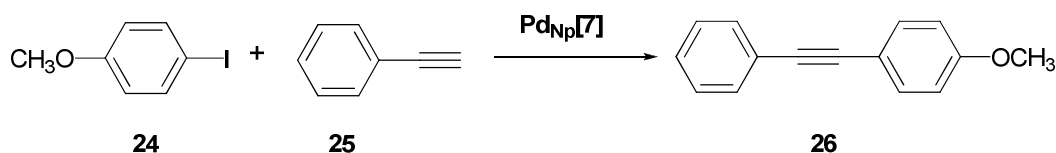
Cicle	1	2	3	4	5
Conv.% <sup>a</sup>	98	100	100	96	94

Taula 7. Resultats obtinguts segons l'esquema 32 de la reacció de Suzuki. <sup>a</sup> Determinada per CG.

Els resultats obtinguts van ser bons, i el catalitzador es va poder reciclar i reutilitzar fins a 5 cicles.

### Reacció de Sonogashira

Finalment, aquest material  $Pd_{Np}[7]$  es va assajar en la reacció de Sonogashira entre la 4-iodoanisole i el fenilacetilè (esquema 33). Vam estudiar diverses condicions en les que no es requerís la utilització de coure(I) com a cocatalitzador. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 8.



Esquema 33. Reacció de Sonogashira.

Entrada	% Pd	Temps (h)	T (°C)	Base	Dissolvent	Conv.% <sup>a</sup>
1	0.6	1	110	Bu <sub>4</sub> NOAc	DMF	90
2	0.5	5	110	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O 95/5	0
3	1.0	8	80	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	91, 66
4	1.0	7	80	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	90, 37

Taula 8. Resultats de la reacció de Sonogashira sense usar Cu(I). <sup>a</sup> Determinada per CG.

Quan es va utilitzar Bu<sub>4</sub>NOAc com a base en el si de DMF (entrada 1) tot i que la conversió va ser bona, el catalitzador no es va poder recuperar i reutilitzar. En aquest moment varem repetir la reacció usant una base inorgànica, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Usant EtOH com a dissolvent, l'activitat catalítica va disminuir notablement en el segon cicle, tant rentant el catalitzador amb H<sub>2</sub>O per eliminar les sals, com deixant-les entre un cicle i l'altre.

Varem assajar diverses condicions usant PPh<sub>3</sub> i CuI com a cocatalitzador, condicions clàssiques (taula 9). Amb HN<sup>i</sup>Pr com a base, no va ser possible la recuperació del catalitzador. Utilitzant K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> el catalitzador es va poder recuperar i reutilitzar sense pèrdua aparent de l'activitat. Per facilitar la tasca de recuperació del catalitzador vam decidir arrossegar les sals inorgàniques en el cicles successius (entrada 3).

Entrada	% Pd	Temps (h)	T (°C)	Base	Dissolvent	Conv.% <sup>a, b</sup>
1	0.5	4	110	HN <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	DMF	75
2	1.0	2	80	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	100/ 100
3	1.0	1/ 2/ 2/ 2/ 2/ 2	80	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	100/ 100 (81)/ 100 (61)/ 100/ 100/ 72

Taula 9. Resultats de la reacció de Sonogashira amb CuI (2% molar) i PPh<sub>3</sub> (2% molar). <sup>a</sup> Determinada per CG. <sup>b</sup> Entre parèntesi les conversions a l'hora de reacció.

Així doncs, el nou material format per nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per **7** va resultar ser un bon catalitzador en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira, el qual es va poder recuperar i reutilitzar fins a cinc cicles. En la reacció de Sonogashira va ser necessària l'addició de fosfina i sals de coure per ser factible la reutilització del material. Per tal de reduir els temps de reacció, es va estudiar l'estabilitat de les nanopartícules sota irradiació per microones. Donat que la reacció de Heck es va

realitzar en el si d'acetoni, es va escollir aquest dissolvent per dur a terme els primers assajos d'estabilitat. Inicialment es va irradiar la mostra amb l'opció *PowerMax* (refredament alhora que està irradiant) activada, d'aquesta manera la mostra està irradiada tota l'estona, mentre que si aquesta opció està desactivada, quan el sistema arriba a la temperatura desitjada, el sistema deixa d'irradiar. En aturar la reacció vam observar la presència de dos sòlids, un blanc soluble en CFC-113 i un negre. Mitjançant  $^1\text{H}$ -RMN i IR es va corroborar que el sòlid blanc corresponia a l'estabilitzant **7** mentre que el sòlid negre era pal·ladi metàl·lic. Vam atribuir aquest fenomen a que s'havia donat la desestabilització de les nanopartícules i la consegüent agregació del metall. Sense canviar de dissolvent, vam irradiar les nanopartícules amb l'opció *PowerMax* desactivada, però novament, vam observar la desestabilització del catalitzador. Vam canviar de dissolvent per un que presentés una absorció més eficient i per tant s'assolís la temperatura desitjada més ràpidament, irradiant menys estona el catalitzador. Però quan es va irradiar les nanopartícules en el si d'etanol, també es va observar la descomposició d'aquestes.

Els resultats de les reaccions de Heck, Suzuki i Sonogahira catalitzades per  $\text{Pd}_{\text{NP}}$ [7] han donat lloc a la següent publicació:

Star-shaped heavily fluorinated aromatic sulfurs: stabilization of palladium nanoparticles active as catalysts in cross-coupling reactions.

Sandra Niembro, Adelina Vallribera i Marcial Moreno-Mañas.

*New Journal of Chemistry* **2008**, 32, 94.

#### **3.1.2 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per compostos altament fluorats i suportades en gel de sílice fluorat**

La immobilització del catalitzador s'ha convertit en una eina valuosa per facilitar la separació, la recuperació, i la reutilització dels catalitzadors metàl·lics i per reduir la contaminació dels productes aïllats. Tots aquests factors són de gran importància a la indústria farmacèutica quan es vol escalar mètodes optimitzats en laboratoris i per limitar la presència d'impureses metàl·liques en substàncies actives.<sup>92</sup> Aquesta immobilització es pot portar a terme mitjançant ancoratge covalent a polímers orgànics o suports inorgànics.<sup>93</sup> Una alternativa és l'adsorció del catalitzador en gel de sílice o gel de sílice de fase inversa.

Bannwarth i col·laboradors van descriure la immobilització de complexos de pal·ladi(II) amb lligands fluorats en gel de sílice fluorada (FSG).<sup>94</sup> Aquests materials es van usar

---

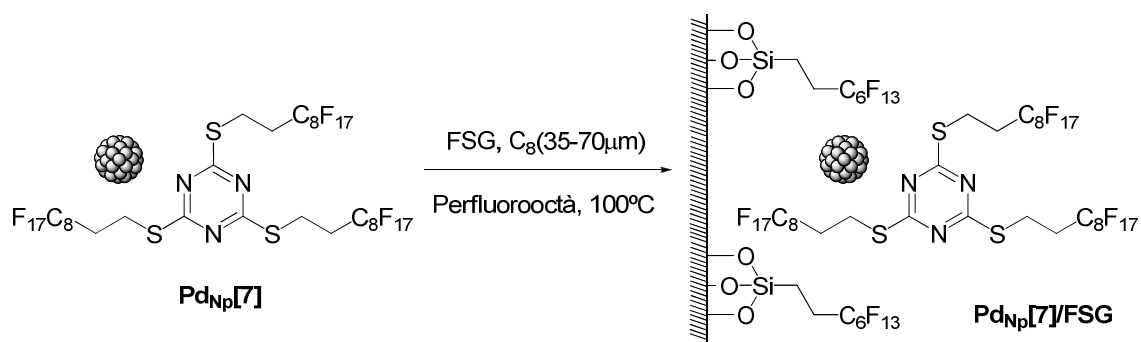
<sup>92</sup> Garret, C. E.; Prasad, K. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 889.

<sup>93</sup> Polshettiwar, V.; Len, C.; Fihri, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 860.

<sup>94</sup> (a) Tzschucke, C. C.; Market, C.; Glatz, H.; Bannwarth, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4500.  
(b) Tzschucke, C. C.; Bannwarth, W. *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2882.

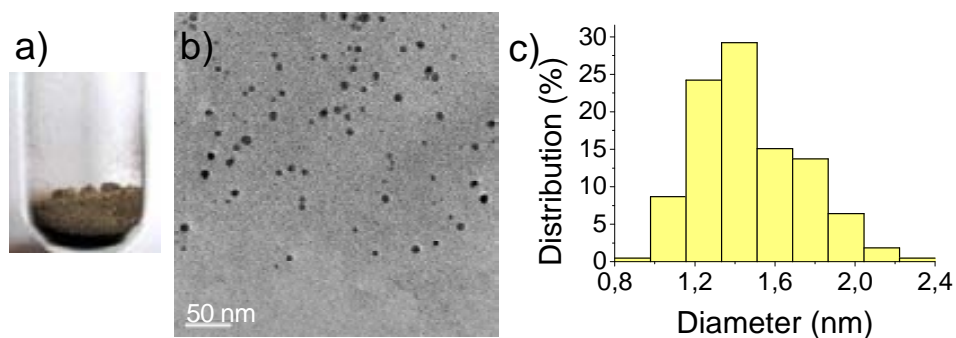
com a catalitzadors recuperables en reaccions de Suzuki i Sonogashira. A diferència de la catàlisi bifàsica fluorada, en el seu cas no es van emprar dissolvents fluorats ni durant la reacció, ni per tal de recuperar i reutilitzar el catalitzador. Un avantatge d'aquest mètode respecte la immobilització covalent del catalitzador és que el mateix tipus de suport es pot utilitzar per diferents catalitzadors, sense ser necessària la presència d'una unitat d'unió entre el suport i el catalitzador.

Donada la poca solubilitat dels nostres compostos en dissolvents fluorats, i no sent viable la catàlisi bifàsica, varem pensar en la possibilitat de suportar les nanopartícules estabilitzades per **7** en gel de sílice fluorat. Aquest treball es va fer en col·laboració amb el grup del professor Sandro Cacchi de la *Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'*. Per preparar el catalitzador immobilitzat, es van dissoldre 20 mg de nanopartícules **Pd<sub>Np</sub>[7]** en 10 mL de perfluorooctà, es va afegir 1 g de gel de sílice fluorat comercial (FSG; C8; 35-70 μm) i es va evaporar el dissolvent obtenint-se el producte **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** que presentava un aspecte de sòlid marró (esquema 34, figura 24a).



**Esquema 34.** Immobilització de les nanopartícules **Pd<sub>Np</sub>[7]**.

Mitjançant l'estudi del nou material per microscòpia electrònica de transmissió vam observar la presència de nanopartícules amb un diàmetre de  $1.5 \pm 0.7$  nm disperses en el gel de sílice (figura 24 b i c).

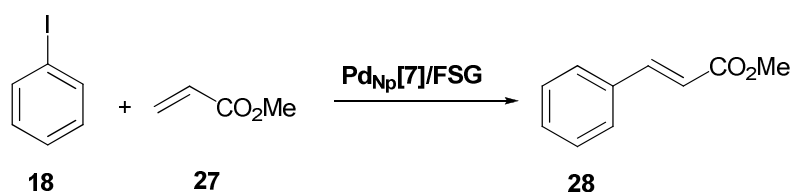


**Figura 24.** a) Nanopartícules de Pd immobilitzades en FSG, b) imatge TEM i c) histograma de **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG**.

### 3.1.2.1 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules de Pd(0) suportades en gel de sílice fluorat

#### Reacció de Heck

Es va escollir la reacció de Heck com a model per avaluar l'activitat catalítica del nou material **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG**. La primera reacció assajada va ser l'acoblament entre l'acrilat de metil i el iodobenzè a 80 °C usant Et<sub>3</sub>N com a base en el si de DMF (esquema 35).

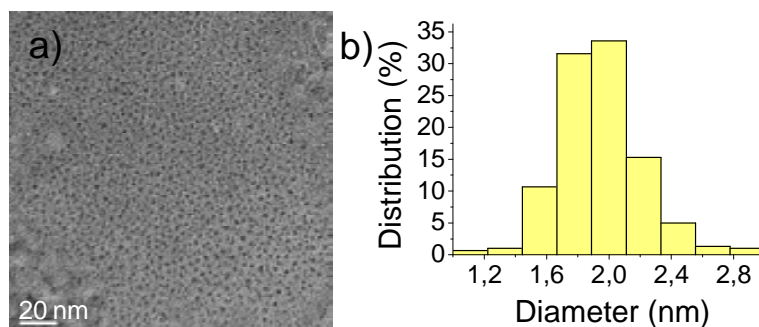


**Esquema 35.** Reacció de Heck catalitzada per nanopartícules adsorbides en gel de sílice fluorat.

Passades 24 hores, es va obtenir cinamat de metil amb rendiment quantitatiu i mitjançant centrifugació es va poder reciclar el catalitzador un cop sense pèrdua de l'activitat. No obstant, a partir del tercer cicle es va observar una disminució de l'activitat que es va fer més important en el quart cicle. Considerant que aquesta pèrdua de reciclabilitat podia ser deguda al *leaching* de pal·ladi en DMF, aquest es va canviar per CH<sub>3</sub>CN. Després de diversos experiments, es va observar que la reacció finalitzava després de 24 h usant un 0.1% molar de pal·ladi a 100 °C. El catalitzador es va recuperar per centrifugació i decantació de la solució, i amb aquest material es van portar a terme fins a 15 cicles sense pèrdua aparent de l'activitat catalítica (taula 10). Mitjançant ICP es va determinar el nivell de pal·ladi a les mesclures de reacció, sent aquest entre 2-7 ppm. El sòlid obtingut després de 15 cicles es va analitzar per TEM, on encara s'observaren partícules amb un diàmetre de 1.9 ± 0.3 nm (figura 25).

Cicle	Rdt.%	Cicle	Rdt.%	Cicle	Rdt.%
1	90	6	89	11	97
2	96	7	97	12	90
3	96	8	96	13	90
4	93	9	95	14	84
5	87	10	98	15	80

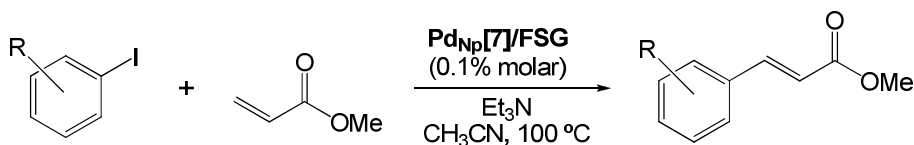
**Taula 10.** Estudis de reciclatge per la reacció entre l'acrilat de metil i el iodobenzè usant 0.1% de **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG**. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).



**Figura 25.** a) Imatge TEM i b) histograma de **Pd<sub>NP</sub>[7]/FSG** després de 15 cicles.

Les mescleres de reacció es van analitzar també per <sup>19</sup>F-RMN on es va observar una petita quantitat d'estabilitzant **7**.

Es va estudiar l'eficiència de **Pd<sub>NP</sub>[7]/FSG** com a catalitzador amb altres iodurs d'aril (esquema 36), que continguessin grups electrodonadors o grups electroatracients i en tots els casos es van obtenir els productes desitjats amb bons rendiments. Els resultats es mostren a la taula 11.



**Esquema 36.** Reacció de Heck catalitzada per **Pd<sub>NP</sub>[7]/FSG**.

Iodur d'aril	Rdt.%	Temps (h)	Iodur d'aril	Rdt.%	Temps (h)
PhI	98	24	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	93	6
4-MeCO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	89	5	4-EtOCO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	98	5
4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	90	23	3-Me,4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I	96	23
4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	90	23	2-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	84	48
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	74	48	2-MeOCO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	89	7

**Taula 11.** Reacció entre iodurs d'aril i acrilat de metil. Rendiment del producte aïllat.

Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza, Roma*).

Es va estudiar com afecta la quantitat de catalitzador a la reacció entre el iodobenzè i l'acrilat de metil. Com que per reduir el *loading* de catalitzador o bé s'havien d'emprar quantitats de **Pd<sub>NP</sub>[7]/FSG** molt petites (inferiors a 1 mg), sent difícil pesar el catalitzador, es van preparar dos lots variant la quantitat de Pd. Es van dissoldre, respectivament, 2 i 0.2 mg de **Pd<sub>NP</sub>[7]** en 10 mL de perfluorooctà, es va afegir 1 g de gel de sílice i s'evaporà el solvent obtenint-se els nous lots **Pd<sub>NP</sub>[7]/FSG(A)** i

**Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG(B)**. Quan es van repetir les reaccions amb 0.01 i 0.001% molar de pal·ladi (taula 12) el catalitzador es va poder reutilitzar 5 i 3 vegades respectivament.

<b>Catalitzador (% molar)</b>	<b>Rdt.%</b>
<b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG(A)</b> 0.01	100, 96, 81, 97, 85
<b>Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG(B)</b> 0.001	100, 82, 83

**Taula 12.** Estudis de reciclatge usant un 0.01 i 0.001% molar. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

No s'ha estudiat amb detall si la superfície de la nanopartícula és el catalitzador o si l'espècie catalítica real és el pal·ladi en dissolució provinent del *leaching*.<sup>95</sup> No obstant, quan es va afegit acrilat de metil, *p*-iodoanisole i Et<sub>3</sub>N sobre el cru de la reacció entre l'acrilat de metil i el iodobenzè, del qual prèviament s'havia separat el catalitzador sòlid mitjançant filtració, es va obtenir el producte amb un 40% de rendiment després de 23 h a 100 °C. Per tant, el pal·ladi en dissolució és, si més no en part, responsable de l'activitat catalítica.

Els resultats obtinguts de la reacció de Heck catalitzada per nanopartícules suportades han donat lloc a la següent publicació:

Phosphine-free perfluoro-tagged palladium nanoparticles supported on fluorosilica gel: application to the Heck reaction.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Sandra Niembro, Francesco Petrucci, Roser Pleixats, Alessandro Prastaro, Rosa María Sebastián, Roger Soler, Mar Tristany i Adelina Vallribera.

*Organic Letters* **2008**, *10*, 561.

### Reacció de Suzuki

Per altra banda, es va explorar la utilització d'aquest material en la reacció de Suzuki en medi aquós, dissolvent recomanable des del punt de vista del medi ambient i de la seguretat.<sup>96</sup> Com a estudi preliminar, es va fer reaccionar l'àcid 4-iodobenzoic amb l'àcid 2-tolilborònic usant **Pd<sub>Nps</sub>[7]/FSG** (0.1% molar) i K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com a base en medi aquós, després de 5h es va obtenir el producte d'acoblament amb un 80% de

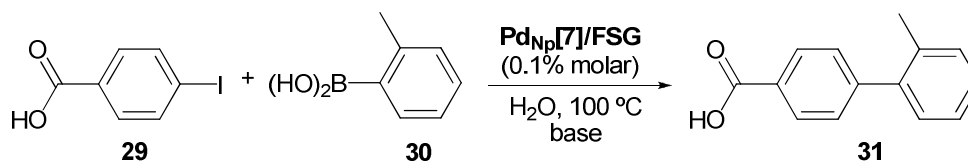
---

<sup>95</sup> Alguns exemples de l'activitat catalítica del *leaching* de Pd, vegeu: (a) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609. (b) Thathagar, M. B.; ten Elshof, J. E.; Rothenberg, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2886. (c) Gaikwad, A. V.; Holuigue, A.; Thathagar, M. B.; ten Elshof, J. E.; Rothenberg, G. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6908.

<sup>96</sup> Li, C.-J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095



rendiment (esquema 37). Per tal d'optimitzar el procés, es van assajar diferents bases (taula 13) i els millors resultats es van obtenir quan es va usar  $K_2CO_3/KI$  (1:1).



**Esquema 37.** Reacció de Suzuki usant  $\text{Pd}_{\text{Np}}[7]/\text{FSG}$  com a catalitzador.

Base	Rdt.%	Base	Rdt.%
$K_3PO_4$	80	KF	64
$K_2CO_3$	87	$K_2CO_3/KF$	99

**Taula 13.** Efecte de la base en la reacció de Suzuki. Rendiment del producte aïllat.

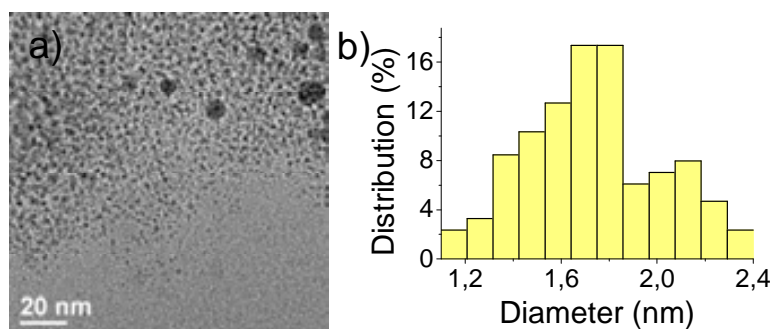
Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza, Roma*).

Amb les condicions optimitzades, es va realitzar estudis de reciclatge. Es van dur a terme 15 cicles amb el mateix catalitzador sense observar-se pèrdua aparent de l'activitat catalítica (taula 14). El material resultant es va examinar per microscòpia electrònica de transmissió observant-se la presència de nanopartícules amb forma i mida similar a les presents al material original (figura 26).

Cicle	Rdt.%	Cicle	Rdt.%	Cicle	Rdt.%
1	99	6	90	11	90
2	86	7	86	12	85
3	84	8	92	13	84
4	88	9	87	14	91
5	91	10	90	15	93

**Taula 14.** Estudis de reciclatge de la reacció de Suzuki. Rendiment del producte aïllat.

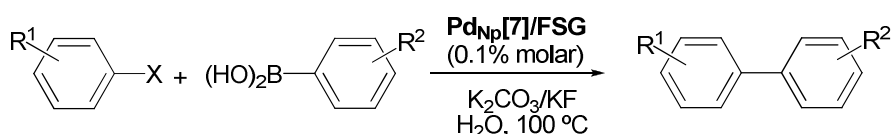
Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza, Roma*).



**Figura 26.** a) Imatge TEM i b) histograma del material després de 15 cicles.

Es va analitzar el pal·ladi present al producte aïllat i a l'aigua, on es va detectar la quantitat de 3-23 ppb de Pd i 1-2.4 ppb respectivament.

Es va estudiar també l'eficiència del catalitzador amb altres iodurs i bromurs així com altres àcids borònics. En tots el casos es va obtenir de bons o excel·lents resultats tant quan s'usaren halurs o àcids borònics amb grups electrodonadors com electroatracients (esquema 38, taula 15). L'elevada reactivitat dels àcids borònics amb dèficit d'electrons en les nostres condicions és important donat que aquests compostos sovint no donen els productes d'acoblament de Suzuki,<sup>97</sup> fet normalment atribuït a la reduïda nucleoficitat (comparat amb els corresponents compostos amb grups electrodonadors) i conseqüentment la lenta transmetal·lació.



**Esquema 38.** Reacció de Suzuki catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG.

ArX	Àcid borònic	Temps (h)	Rdt. (%)
4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-F,3-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	72
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	92
	4-F,3-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> B(OH) <sub>2</sub>	44	80
4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	7	71
	PhB(OH) <sub>2</sub>	8	72
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	6	91
4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	95
	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	2	94
	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	99
	PhB(OH) <sub>2</sub>	24	83
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	80
PhI	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -B(OH) <sub>2</sub>	24	50
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	8	91
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	6	89
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	87

**Taula 15.** Reacció de diferents àcids borònics amb diferents halurs d'aril usant Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG com a catalitzador. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

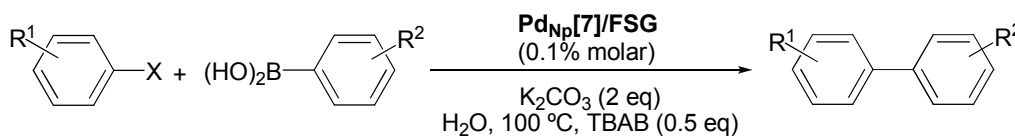
<sup>97</sup> Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchward, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685.

Diferents quantitats de catalitzador van ser assajades. Tot i obtenir-se bons resultats, només 6 i 4 cicles es van poder dur a terme quan es va usar 0.01% molar ( $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}(\mathbf{A})$ ) i 0.001% molar ( $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}(\mathbf{B})$ ) (taula 16).

Catalitzador (% molar)	Rdt. %
0.01	98, 95, 99, 92, 99, 70
0.001	89, 85, 87, 72

**Taula 16.** Estudis de reciclatge de la reacció entre l'àcid 4-iodobenzoic i l'àcid 2-tolilborònic. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

Mentre s'estaven recollint tots els resultats obtinguts en un manuscrit per la revista *Green Chemistry*, Cai i col·laboradors van publicar un estudi de reaccions de creuament utilitzant el nostre sistema catalític  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$ .<sup>98</sup> En el seu cas, era necessària la presència de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  en el medi de reacció per afavorir la reacció, no obstant tenia lloc una disminució considerable de la reciclabilitat.<sup>99</sup> També, van observar un augment en la mida de les nanopartícules després dels reciclatges, passant de 2-3 nm a 5-10 nm així com un *leaching* de 10 ppm (esquema 39).



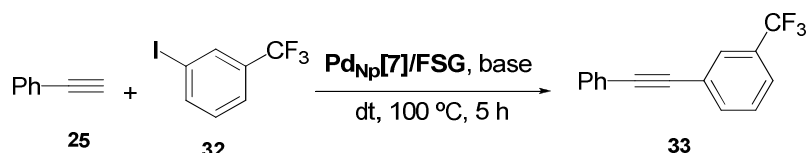
**Esquema 39.** Reacció de Suzuki catalitzada per  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$ .

### Reacció de Sonogashira

Donats els bons resultats obtinguts amb el catalitzador  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$  en les reaccions de Heck i Suzuki, es va voler assajar la reacció de Sonogashira en absència de fosfines i coure. Recordem que per poder recuperar i reutilitzar el catalitzador no adsorbit en gel de sílice havia estat necessària la presència de fosfines així com de coure com a cocatalitzador. Es va fer reaccionar el 3-trifluorometiliodobenzè amb el fenilacetilè usant  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$  (0.1% molar) i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  com a base en el si de metanol a 100 °C. A les 5 hores es va obtenir producte d'acoblament amb un 45% de rendiment (no es va observar producte d'homoacoblament del fenilacetilè). Amb aquest resultat preliminar es van estudiar altres bases i dissolvents (esquema 40, taula 17).

<sup>98</sup> Wang, L.; Cai, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *306*, 97.

<sup>99</sup> (a) Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499. (b) Beller, M.; Fischer, H.; Kühlein, K.; Reisinger, C.-P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257. (c) Reetz, M. T.; Maase, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773. (d) Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165.



**Esquema 40.** Reacció de Sonogashira entre el fenilacetilè i el 3-trifluorometiliodobenzè.

Dissolvent	Base	Rdt. %	Dissolvent	Base	Rdt. %
MeOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5
MeOH	Et <sub>2</sub> NH	66	H <sub>2</sub> O	KOAc	5
MeOH	Et <sub>3</sub> N	70	H <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> NH	89
MeCN	Et <sub>3</sub> N	87	H <sub>2</sub> O	piperidina	95
H <sub>2</sub> O	Et <sub>3</sub> N	91	H <sub>2</sub> O	pirrolidina	99

**Taula 17.** Estudi de la influència de la base i el dissolvent en la reacció de Sonogashira.

Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

Els millors resultats es van assolir quan es va usar pirrolidina com a base en medi aquós. En aquest context, s'ha de remarcar que emprar aigua com a medi de reacció en síntesi orgànica és de gran importància des d'un punt de vista mediambiental per la seva baixa toxicitat i perillositat. Per altra banda, l'aigua presenta elevada constant dielèctrica i densitat que fa que les reaccions que impliquen substrats insolubles en aquest medi en alguns casos es veuen afavorides per l'efecte hidrofòbic.<sup>100</sup>

A la literatura són pocs els exemples de reaccions de Sonogashira catalitzades per espècies de pal·ladi immobilitzades on no es requereix la presència de coure i fosfines, usant H<sub>2</sub>O com a solvent<sup>101</sup> o co-solvent.<sup>102</sup> A més, cap d'ells implica la utilització de nanopartícules.

Estudis de reciclatge van mostrar la pèrdua d'activitat catalítica en el tercer cicle. Es va repetir la reacció usant un 0.5% molar, però en el quart cicle també es va observar una davallada en l'activitat catalítica del sistema (taula 18).

<sup>100</sup> Cai, M.; Xu, Q.; Sha, J. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 293.

<sup>101</sup> (a) Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12168. (b) Ye, Z.-W.; Yi, W.-B. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 1124.

<sup>102</sup> Djakovitch, L.; Rollet, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1367

Catalitzador (% molar)	Rdt. %
0.1	95, 92, 50
0.5	95, 96, 93, 83

**Taula 18.** Estudis de la reacció de Sonogashira emprant diferents quantitats de catalitzador. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

L'anàlisi elemental de l'aigua va indicar que la quantitat de metall es trobava entre 0.05-0.08 ppm, en canvi es van trobar nivells superiors en el producte aïllat (39-240 ppm). Probablement, la causa principal d'aquest resultat és la feble interacció fluor-fluor responsable del vincle del  $\text{Pd}_{\text{Np}}[7]$  amb el gel de sílice fluorat, efecte molt pronunciat en la reacció de Sonogashira (no es va observar en les reaccions de Heck i Suzuki). El cru de reacció un cop filtrat, es va analitzar per  $^{19}\text{F}$ -RMN observant-se la presència d'una quantitat considerable d'estabilitzant.

Una possible explicació és que la quantitat de *leaching* de pal·ladi depèn de la naturalesa dels reactius i productes. Les interaccions que s'estableixen entre el metall i l'alquí podrien ser relativament fortes (substrat/producte) i afavorir el *leaching* del metall el qual és extret del suport sòlid juntament amb l'estabilitzant. Norrby i col·laboradors<sup>103</sup> han demostrat mitjançant mètodes de càlcul DFT que sobre una estructura bàsica de  $\text{Pd}(\text{CH}\equiv\text{CH})_2$  el canvi d'un lligand per  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{NH}_3$  o  $\text{HCONH}_2$  provoca un augment considerable de l'energia potencial segons l'esquema 41 indicant que els alquins són excel·lents lligands de Pd(0) (taula 19).



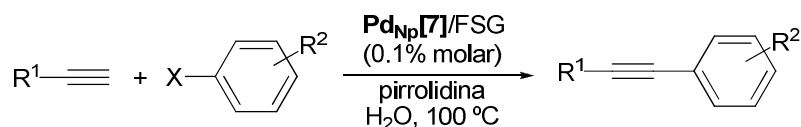
**Esquema 41.** Increment de l'energia potencial al bescanviar un acetilè del complex  $\text{Pd}(\text{CH}\equiv\text{CH})_2$ .

L	$\Delta E$ (kJ/mol)
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	0
$\text{HCONH}_2$	52
$\text{NH}_3$	55
$\text{PPh}_3$	13

**Taula 19.** Energia potencial al bescanviar un acetilè del complex  $\text{Pd}(\text{CH}\equiv\text{CH})_2$ .

<sup>103</sup> Ahlquist, M.; Fabrizi, G.; Cacchi, S.; Norrby, P.-O. *Chem. Commun.* **2005**, 4196.

També s'ha estudiat amb èxit l'abast del sistema amb altres alquins i halurs d'aril (esquema 42, taula 20).



**Esquema 42.** Reacció de Sogonashira catalitzada per  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$ .

Alquí terminal	ArX	Temps (h)	Rdt. (%)
Ph	4-EtO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	95
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	93
	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	6	86
	PhI	24	94
	3-Me-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I	8	86
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	85
	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	29	80
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	89
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4	90
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	3	85
	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	89
2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	44	84
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	85
HO(Me) <sub>2</sub> C	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	48	83
	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	75
Ph	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	44	50
	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	24	99
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	24	92

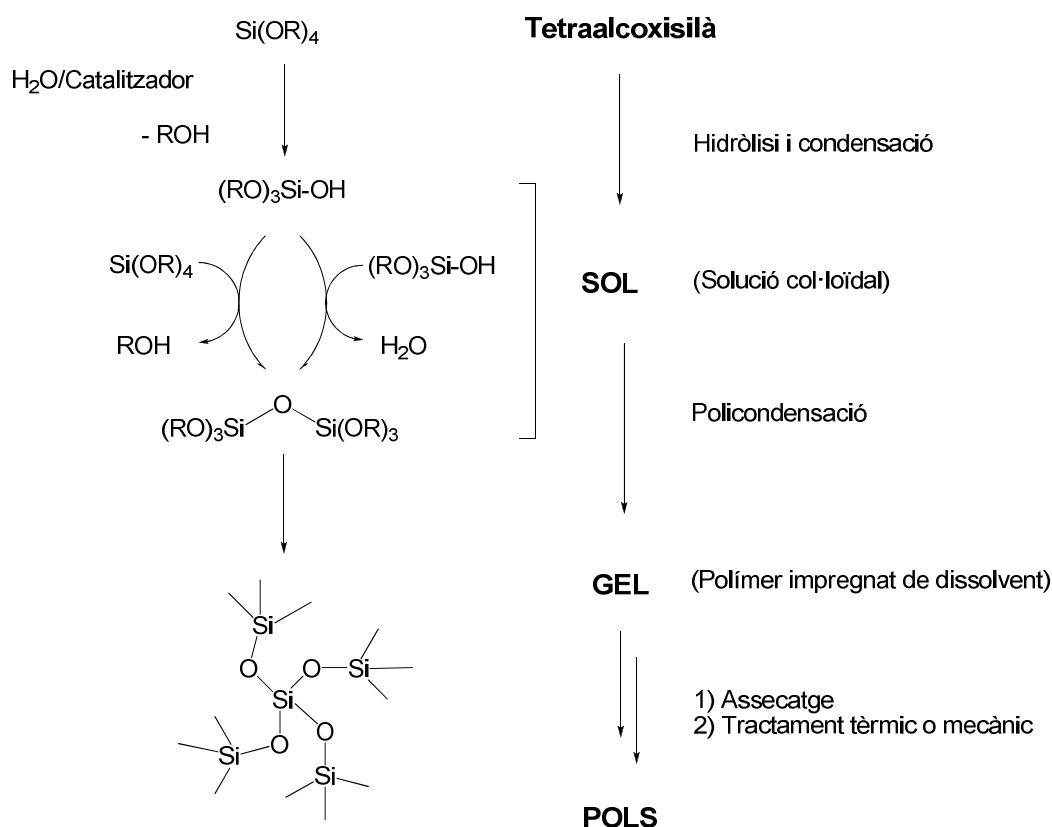
**Taula 20.** Reacció de Sonogahira entre diferents substrats. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

Com s'ha esmentat anteriorment, s'ha observat *leaching* d'estabilitzant quan les reaccions han estat catalitzades per les nanopartícules immobilitzades en gel de sílice fluorat. També s'ha comentat la manca d'estabilitat de les nanopartícules estabilitzades per **7** quan s'han irradiat amb microones. Aquests factors ens van fer pensar en la possibilitat de preparar un catalitzador més robust, mitjançant ancoratge covalent de l'estabilitzant a una matriu de gel de sílice.

### 3.1.3 Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per materials híbrids orgànico-inorgànics altament fluorats

#### 3.1.3.1 Materials híbrids orgànico-inorgànics

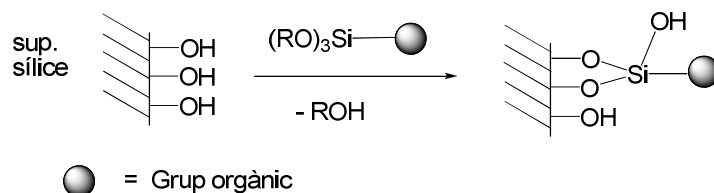
Els materials híbrids orgànico-inorgànics<sup>104</sup> presenten alhora les propietats d'un polímer inorgànic, com són gran estabilitat química, tèrmica i mecànica, i les propietats del precursor orgànic triat. Un dels mètodes més utilitzats en la preparació dels materials inorgànics, com són els gels de sílice, o els materials híbrids orgànico-inorgànics, és el procés sol-gel, amb el qual es preparen materials purs i homogenis en condicions suaus. En la metodologia sol-gel es parteix d'un precursor tipus alcoxisilà, generalment tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMOS), que s'hidrolitza amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil ( $F^-$ ), en un dissolvent (etanol, THF, DMF i altres) donant lloc a una solució col·loïdal que s'anomena *sol*. El *sol* es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació i obtenir-se el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Aquest s'asseca i s'obté el *xerogel*. Després d'un tractament tèrmic o mecànic es pot obtenir un material en forma de pols (esquema 43). La superfície del material pot contenir grups SiOH.



Esquema 43. Procés sol-gel.

<sup>104</sup> (a) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 1420. (b) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2154.

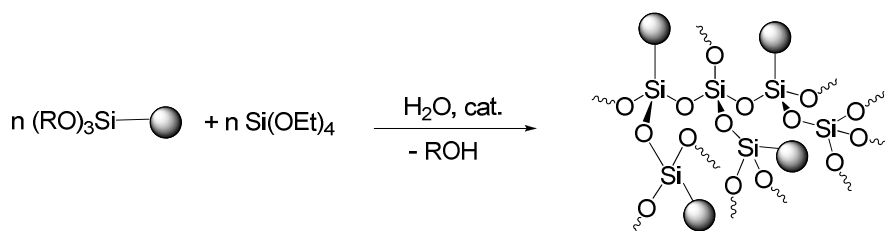
La modificació d'un gel de sílice per introduir-hi grups funcionals orgànics es pot dur a terme per ancoratge, mitjançant la unió covalent del compost orgànic, convenientment funcionalitzat amb grups trialcoxisilil, amb els grups silanol (SiOH) de la superfície del sòlid (esquema 44).



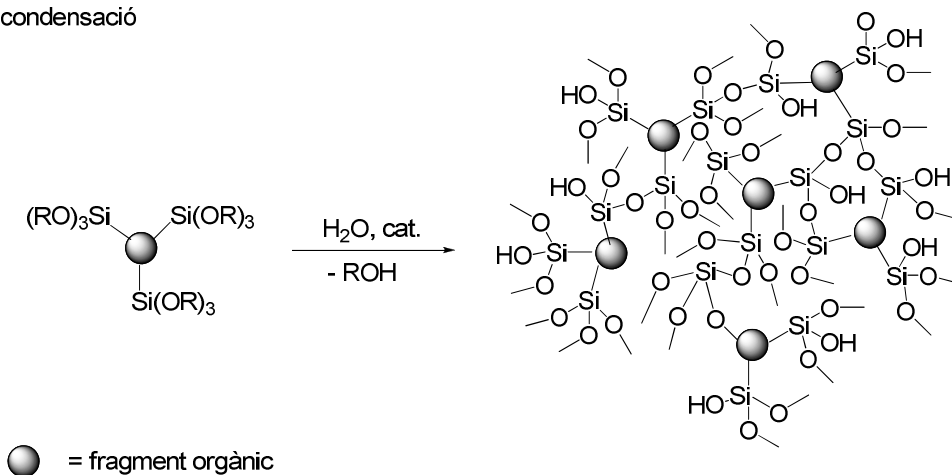
**Esquema 44.** Funcionalització per ancoratge.

Alternativament, la part orgànica es pot incorporar a la matriu emprant la mateixa metodologia sol-gel. S'utilitza com a producte de partida una mescla d'un compost orgànic funcionalitzat amb un grup  $\text{Si}(\text{OR})_3$  i un tetraalcoxisilà (cogelificació), de manera que després de la hidròlisi i policondensació s'obtindrà un sòlid on hi haurà grups orgànics dispersos dins la matriu de sílice. Quan el compost conté dues o més funcions trialcoxisilil no és necessari afegir TEOS per efectuar la policondensació (esquema 45).

Cogelificació



Policondensació



**Esquema 45.** Cogelificació i policondensació.



### 3.1.3.1.1 Caracterització dels materials

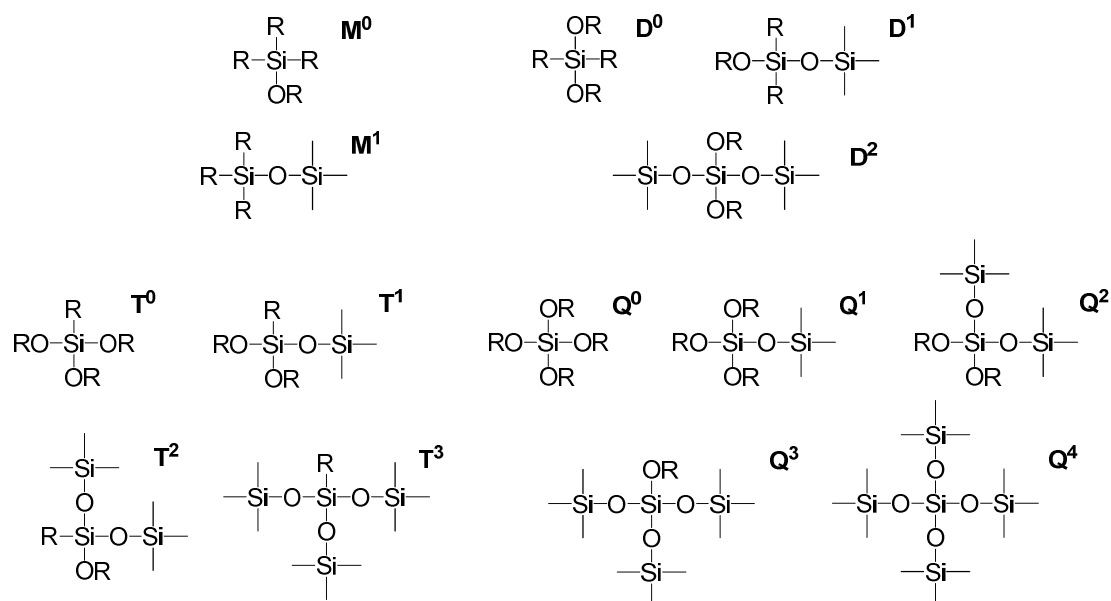
Un cop sintetitzats els materials cal caracteritzar-los químicament per saber la quantitat de matèria orgànica present als gels, i físicament, ja que la superfície específica, mida i distribució del porus poden influir en la capacitat catalítica del material degut a la diferent difusió dels reactius i accessibilitat als centres actius de la reacció.

Les tècniques més emprades per conèixer la composició química dels materials són bàsicament l'**anàlisi elemental** de carboni, nitrogen i hidrogen i l'**anàlisi elemental** per **ICP** (*Inductively Coupled Plasma*) que permet determinar la quantitat de metall, quan sigui el cas.

Una tècnica molt important per a conèixer el grau de condensació del material, i sobretot per confirmar que s'ha mantingut la unió covalent entre el material i la part orgànica és la ressonància magnètica nuclear de  $^{29}\text{Si}$  i  $^{13}\text{C}$  en fase sòlida, o **NMR-CP-MAS** (*Nuclear Magnetic Resonance-Cross Polarised-Magic Angle Spinning*).

La ressonància magnètica nuclear de  $^{13}\text{C}$  ens permet comprovar que la part orgànica és present al material. Només es pot realitzar quan n'hi una concentració força gran, ja que sinó el temps d'acumulació necessari esdevé massa llarg, fent l'experiment inviable. L'espectre que s'obté presenta pics amples, no es tracta de veure un espectre de carboni igual al del monòmer sinó de poder identificar d'una manera qualitativa les diferents parts que formen l'estructura orgànica (grups aromàtics, cadenes alquíliques, etc.).

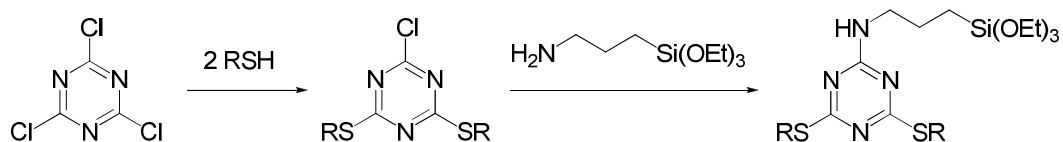
La ressonància magnètica nuclear de  $^{29}\text{Si}$  s'utilitza per conèixer el grau de condensació del material i per comprovar que la part orgànica està unida covalentment al gel de sílice. S'hi observen tants senyals com tipus de silici hi hagi al material. Els silicis monofuncionals (M) provenen de monoalcoxilisilans, els difuncionals (D) de dialcoxilisilans, trifuncionals (T) de trialcoxilisilans i els quadrifuncionals (Q) de tetralcoxilisilans. S'utilitza un superíndex numèric per indicar el grau de condensació, 0 si no hi ha hagut condensació, 1 si ha condensat un grup alcoxilà, 2 si n'han condensat dos, 3 si n'han condensat tres, i 4 si han condensat tots (figura 27). Cadascun dels senyals té un desplaçament característic que ens permet diferenciar-los.



**Figura 27.** Tipus de Si segons la funcionalització i el grau de condensació.

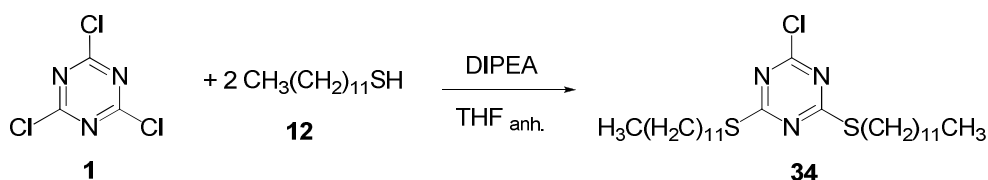
### 3.1.3.2 Preparació dels materials híbrids per cogelificació

Tenint en compte els precedents comentats ens vam proposar preparar un derivat de la 1,3,5-triazina que contingués dues cadenes fluorades necessàries per afavorir l'estabilització de les nanopartícules, i mantingués un clor que es podria bescanviar per un grup que contingués un grup trietoxisilil. D'aquesta manera es podria ancorar aquest material a la matriu de gel de sílice. Així doncs, ens vam proposar la síntesi que es mostra en l'esquema 46.



**Esquema 46.** Preparació dels precursors silitats.

El primer pas consistia en bescanviar dos clors per dos anions tiolat. Igual que en la preparació del producte **7**, les reaccions es van optimitzar usant un tiol hidrocarbonat, el dodecantiol. En un primer moment vam assajar el mateix mètode amb el qual havíem obtingut el compost **7**, usant  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  com a base en el si de THF i afegint  $\text{NBu}_4\text{Cl}$  en quantitat catalítica com agent de transferència de fase. Amb aquest mètode no va ser possible la preparació del producte desitjat ja que s'obtenien barreges de productes. Seguidament, varem provar de usar diisopropiletilamina (DIPEA) com a base en el si de THF (esquema 47).

Esquema 47. Preparació de **34**.

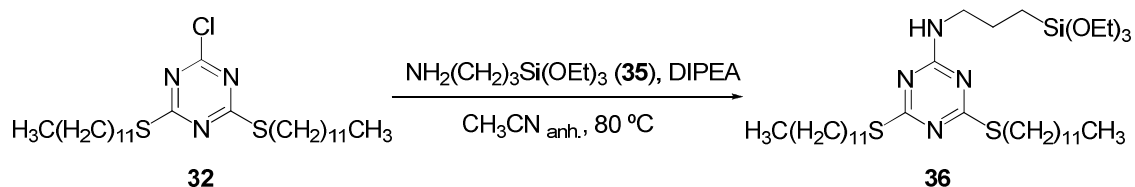
En el primer assaig, la reacció es va portar a terme amb 2.1 equivalents de tiol amb un gradient de temperatura (iniciant a 0 °C fins temperatura ambient durant 24 hores) i es va observar la formació del producte trisubstituit **7**. La reacció es va repetir mantenint la temperatura a 0 °C durant 9 hores, però en aquest cas també es va observar la formació de producte trisubstituit. Llavors, vam baixar la quantitat de tiol usant 1.9 equivalents durant 3 hores a 0 °C, obtenint-se una barreja de producte de disubstitució i trisubstitució (taula 21).

Equivalents Tiol	T (°C)	Temps (h)	Productes
2.1	0→t.a.	24 h	trisubstituit
2.1	0	9 h	trisubstituit
1.9	0	3 h	disubstituit (majoritari) + trisubstituit
1.7	0	2 h 30 min	disubstituit

Taula 21. Preparació del compost **34**.

Finalment es van optimitzar les condicions a 1.7 equivalents de tiol, 2 h 30 minuts i 0 °C per preparar el producte **34** amb rendiment quantitatiu.

Un cop teníem un bon mètode per obtenir el producte disubstituit, es va procedir a substituir el clor restant per l'amina comercial bifuncionalitzada **35** amb un grup trietoxisilil. La reacció es va portar a terme usant DIPEA com a base en el si de THF anhidre a 80 °C. Passades 24 hores es va obtenir el producte **36** amb un 96% de rendiment (esquema 48).

Esquema 48. Preparació del monòmer **36**.

Quan vam enregistrar l'espectre de ressonància magnètica nuclear de carboni de **36** (figura 28), vam observar tres senyals aromàtiques (160-180 ppm) en comptes de dues com esperàvem a priori.

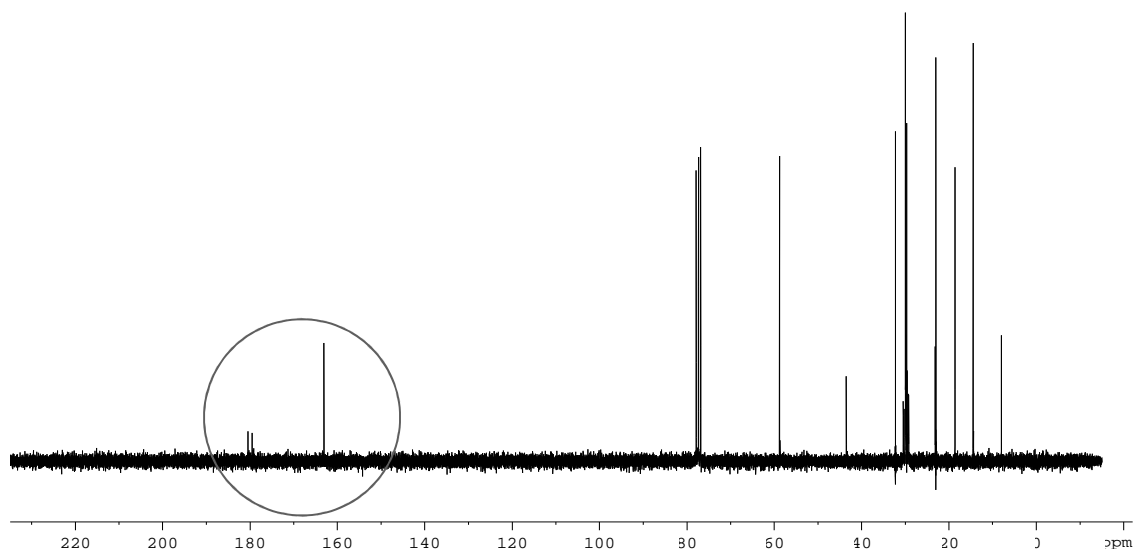
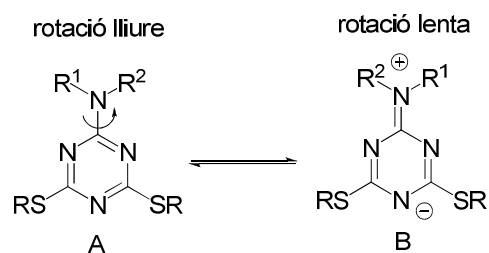


Figura 28. Espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **36**.

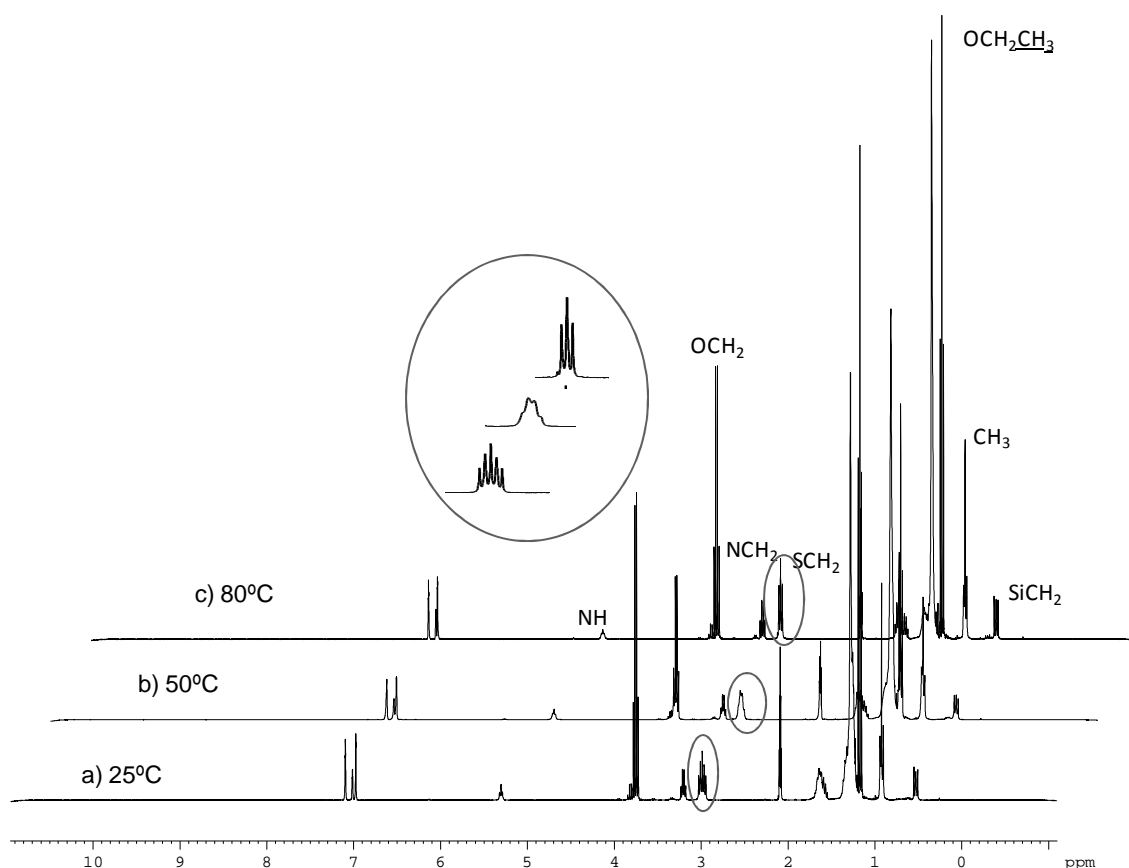
Això és degut a la forta conjugació del grup alquilamino amb l'anell de triazina augmentant la contribució de la forma ressonant B (esquema 49). Com a conseqüència de la falta de llibertat en la rotació de l'enllaç  $\text{C}_{\text{aromàtic}}\text{-N}_{\text{alifàtic}}$ , els espectres de  $^{13}\text{C}$ -RMN mostren dos senyals diferents per els carbonis aromàtics enllaçats als grups  $\text{-SR}$ .<sup>105</sup>



Esquema 49. Isòmers rotacionals del 2-alquilamino-1,3,5-triazina.

A l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN (figura 29) observem el senyal corresponent al  $\text{-SCH}_2\text{-}$  a 3.00 ppm com un quintuplet (superposició de dos triplets). A l'augmentar la temperatura, l'espectre es va simplificar i el senyal es va convertir en un sol triplet que indicà l'equivalència dels dos  $\text{-SCH}_2\text{-}$ .

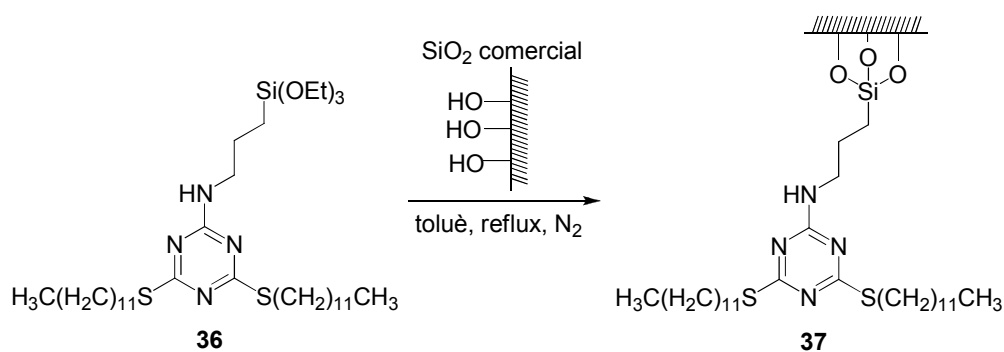
<sup>105</sup> Gulevskaya, A. V.; Maes, B. U. W.; Meyers, C. *Synlett* **2007**, 71.



**Figura 29.** Espectres de  $^1\text{H}$ -RMN de **36** a a) 25 °C, b) 50 °C i c) 80 °C.

Un cop preparat el monòmer, el pas següent va ser preparar el material híbrid. En un primer moment vam assajar l'ancoratge del monòmer **36** a un gel de sílice comercial<sup>106</sup> (silicagel ultrapure, 60-200  $\mu\text{m}$ , 60 Å, 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ), mitjançant una reacció de transesterificació (esquema 50). Es va refluïr la mescla del gel de sílice amb **36** durant 24 h emprant toluè com a dissolvent. El sòlid es va filtrar, rentar i assecat, donant lloc a un gel de sílice funcionalitzat. Mitjançant  $^1\text{H}$ -RMN dels rentats es va observar que una quantitat important del monòmer no es va ancorar al gel de sílice. La incorporació de la part orgànica al material es va determinar per anàlisi elemental (0.263 mmol de lligand/g de material).

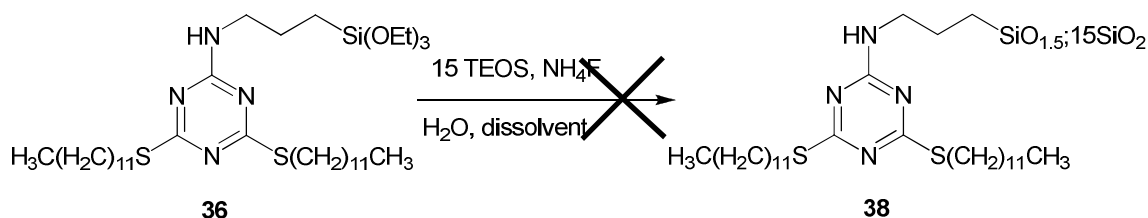
<sup>106</sup> (a) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Monreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 347, 1701. (b) Trilla, M.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 2399. (c) Bigi, F.; Moroni, L.; Maggi, R.; Sartori, G. *Chem. Commun.* **2002**, 716.



**Esquema 50.** Ancoratge del monòmer **36** a un gel de sílice comercial.

Donada la baixa incorporació del monòmer al gel de sílice, vam pensar en la possibilitat de preparar el material mitjançant el procés sol-gel per cogelificació amb tetraetoxisilà (TEOS).

Els primers assajos es van realitzar dissolent el monòmer **34** en diversos dissolvents (DMF, THF, acetona) i afegint-hi una quantitat determinada de TEOS. A aquesta dissolució se n'hi afegeix una altra que contenia el catalitzador (fluorur d'amoni) i l'aigua en quantitat estequiomètrica en el mateix dissolvent (esquema 51). En tots els casos, l'addició de l'aigua va comportar la ràpida precipitació del monòmer, formant-se dues fases (taula 22). Vam haver, doncs, de recórrer a mètodes sol-gel on no s'emprés aigua.



**Esquema 51.** Intent de preparació del material mitjançant procés sol-gel.

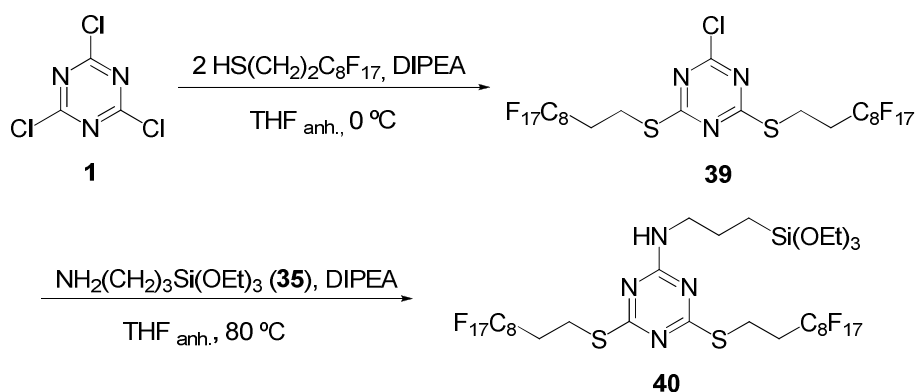
A la bibliografia vam trobar mètodes sol-gel no aquosos<sup>107</sup> on empraven àcid fòrmic com a solvent, font d'aigua i catalitzador. Quan vam addicionar l'àcid fòrmic sobre una mescla de TEOS i monòmer **36**, es va observar la formació d'un gel homogeni. Es va deixar envellir cinc dies, es va triturar el gel, es va filtrar, es va rentar i es va assecat bé, obtenint finalment el material **38**. Novament, per anàlisi elemental es va confirmar la incorporació de part orgànica, sent aquesta de 0.589 mmol de lligand/ g de material.

<sup>107</sup> Sharp, K. G.; Scherer, G. W. *J. Sol-Gel Sci.* **1997**, 8, 165.

Dissolvent	mmol 36/ mL dt	g TEOS (eq)	mL H <sub>2</sub> O	mL NH <sub>4</sub> F	Menys de 3 h	Passades 24 h
DMF	1	1.37 (18)	0.405	0.057	precipitat	
DMF	1	0.91 (30)	0.271	0.044	precipitat	
THF	1	0.23 (15)	0.070	0.011		no gel
Acetona	1	0.23 (15)	0.070	0.110	precipitat	
HCOOH	2.4	0.23 (15)	-	-	gel	

Taula 22. Condicions assajades per dur a terme el procés sol-gel.

Un cop optimitzada la metodologia amb el tiol no fluorat (compost **36**), es va repetir la síntesi partint de tiol fluorat **4**. En fer reaccionar el clorur de cianuril amb el 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol a 0 °C durant 150 minuts en el si de THF es va obtenir el producte **39** amb rendiment quantitatiu. El clor restant es va bescanviar per l'amina sililada **35** en THF a 80 °C, obtenint-se el producte **40** amb un 93% de rendiment (esquema 52).



Esquema 52. Ruta sintètica per a l'obtenció del monòmer fluorat **40**.

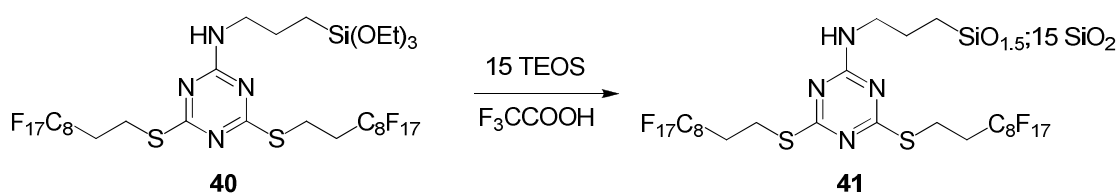
Amb el monòmer **40**, es va prosseguir a realitzar la metodologia sol-gel amb àcid fòrmic per preparar el material **38**, però en afegir l'àcid vam observar la formació d'escuma, obtenint-se un material heterogeni (taula 23). Aquest fet no era d'estranyar, donat que la incorporació de materials fluorats en xarxes híbrides a través del procés sol-gel es coneix com un procés difícil, amb pocs exemples descrits a la literatura.<sup>108</sup>

<sup>108</sup> (a) Glatz, H.; Blay, C.; Engelhardt, H.; Bannwarth, W. *Chromatographia* **2004**, *59*, 567. (b) Sharp, K. G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1243.

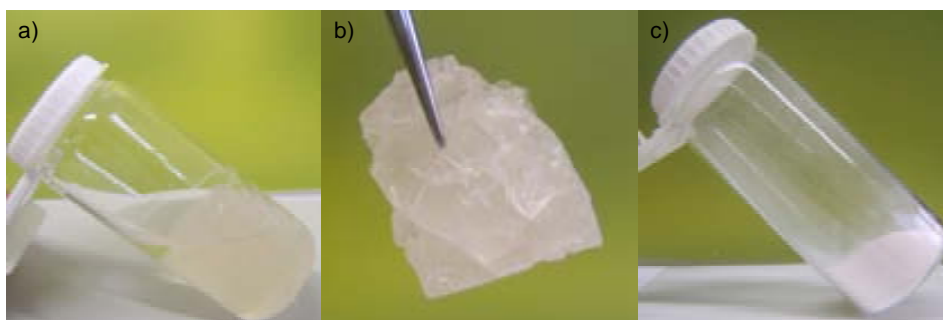
dissolvent	mmol 37 /mL dt	g TEOS (eq)	Menys de 3 h
HCOOH	2	0.23 (15)	precipitat
CF <sub>3</sub> COOH	2	0.23 (15)	gel

**Taula 23.** Condicions assajades per dur a terme el procés sol-gel amb el monòmer fluorat.

Aquest problema es va resoldre emprant àcid trifluoroacètic, modificació del mètode sol-gel no aquós descrit per Sharp i col·laboradors.<sup>109</sup> Aquestes condicions van permetre la formació d'un gel homogeni (figures 30a i b) i l'obtenció, després de deixar envellir cinc dies el gel, triturar-lo i rentar-lo, del material híbrid orgànic-inorgànic altament fluorat **41** en forma de pols blanca (esquema 53, figura 30c).



**Esquema 53.** Preparació del material híbrid altament fluorat **41**.



**Figura 30.** Imatges a) i b) gel i c) material híbrid **41** en forma de pols.

La incorporació de l'estabilitzant fluorat al material es va confirmar per anàlisi elemental (0.441 mmol de lligand/ g de material), així com per ressonància magnètica nuclear en estat sòlid de <sup>13</sup>C i <sup>29</sup>Si (figura 31). La RMN de <sup>29</sup>Si confirma la unió covalent entre el lligand i la matriu inorgànica, ja que hi eren presents tant senyals Q (-90 a -109), provinents del TEOS, com T (-58 a 63), provinents del lligand orgànic i deguts a l'enllaç C-Si (segons la figura 27). L'espectre de carboni mostra les següents ressonàncies: 178.8-161.8 (anell de triazina), 117.3-110.8 (cadena polifluorada), 60.6 (OCH<sub>2</sub> corresponents als grups etoxi residuals), 42.3 (CH<sub>2</sub>NH), 31.4, 20.9, 16.1

<sup>109</sup> Michalczyk, M. J.; Sharp, K. G.; Stewart, C. W. *Fluoropolymer nanocomposites*. United States Patent 5726247, March 10, 1998.



(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> corresponents als grups etoxi residuals), 7.9 (SiCH<sub>2</sub>), el qual confirmà la presència de l'enllaç entre el lligand orgànic i la matriu.

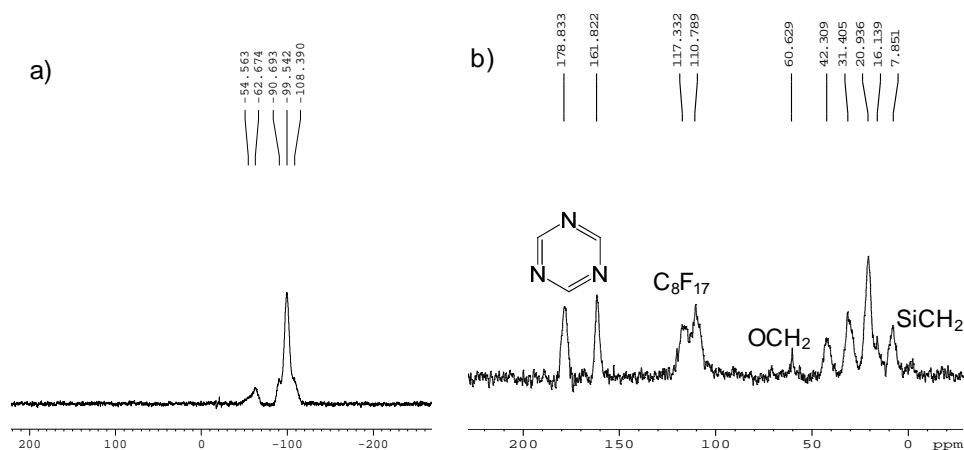
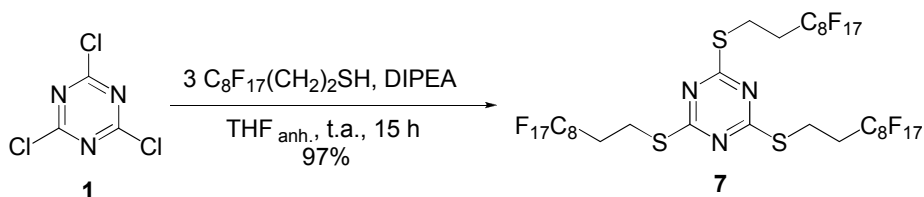


Figura 31. RMN en estat sòlid de **41** a) <sup>29</sup>Si i b) <sup>13</sup>C.

Posteriorment es va escalar el procés sol-gel per tal d'obtenir una major quantitat de gel de sílice modificat. Quan van partir de 1.5 g de monòmer **41** (cinc vegades l'escala inicial) el material híbrid obtingut contenia un percentatge d'estabilitzant similar al cas anterior (0.444 mmol de lligand/ g de material). Per tant, es tracta d'un mètode força fiable evidenciat a la seva reproducibilitat i escalatge per preparar materials híbrids orgànico-inorgànics.

Per altra banda, amb aquest estudi havíem descobert un nou mètode per obtenir producte trisubstituit (esquema 54). La reacció tenia certs avantatges respecte el mètode utilitzat fins al moment: més velocitat de reacció (15 h respecte 7 dies), *work up* més senzill i s'assolien millors resultats (97% de rendiment, 68% de rendiment per l'altre mètode).

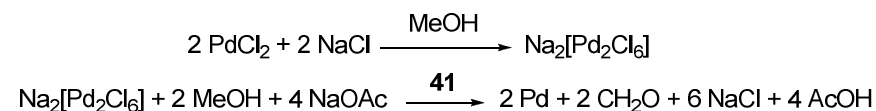


Esquema 54. Reacció de formació de l'estabilitzant **7**.

### 3.1.3.3 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades pel material híbrid **41**

Un cop amb el material **41** a la mà, vam preparar nanopartícules de pal·ladi amb el mètode descrit anteriorment, que consisteix en la reducció d'una sal de pal·ladi(II) amb metanol a 60 °C en presència de l'estabilitzant (esquema 55). Es va obtenir un sòlid negre el qual es va examinar per TEM (figura 32). Es van preparar diversos lots, sent

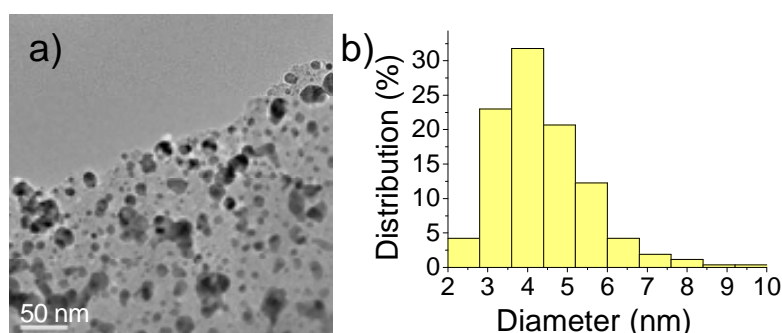
els resultats en tots ells força semblants (taula 24). Escalant el mètode es va poder preparar un lot d'un gram de material nanocomposat **Pd<sub>Np</sub>[41]** (entrada 4).



**Esquema 55.** Preparació de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per **41**.

Lot	Estabilitzant (mg)	PdCl <sub>2</sub> (mg)	Relació molar M:E	Ø (nm)	% Pd
1	200	17	1 : 1	4 ± 1	3.95
2	250	21.5	1 : 1	3.9 ± 0.8	4.18
3	250	21.5	1 : 1	4.6 ± 0.9	4.11
5	250	21.5	1 : 1	3.9 ± 0.9	3.47
4	1000	79	1 : 1	5 ± 2	4.71

**Taula 24.** Nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per **41**.

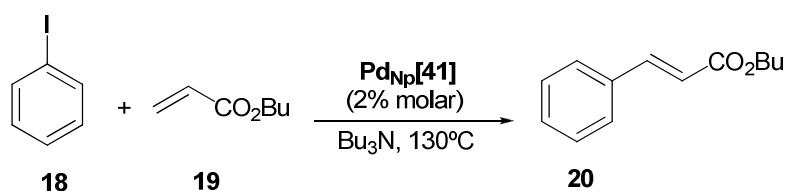


**Figura 32.** a) Imatges TEM i b) histograma de Lot 1 del producte **Pd<sub>Np</sub>[41]**.

### 3.1.3.4 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades pel material híbrid **41**

#### Reacció de Heck

L'activitat catalítica i l'estabilitat del material **Pd<sub>Np</sub>[41]** es va estudiar en la reacció tipus Heck entre el iodobenzè i l'acrilat de butil amb un 2% molar de Pd (esquema 56). Inicialment el sistema es va escalfar a 80 °C, temperatura a la qual la reacció avançava lentament, escalfant a 130 °C va finalitzar en 24 h. El sistema catalític es va poder recuperar per filtració, i es va reutilitzar fins a sis cicles sense pèrdua de l'activitat (taula 25).



**Esquema 56.** Reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè catalitzada per  $\text{Pd}_{\text{Np}}[41]$ .

Cicle	1	2	3	4	5	6
Conv.% <sup>a</sup>	99	99	99	99	99	99

**Taula 25.** Reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè. <sup>a</sup> Determinada per CG.

Com hem citat anteriorment, l'activació per microones s'està convertint en una eina poderosa en síntesi orgànica, donat que presenta certs avantatges (temps de reacció inferiors, millors rendiments i productes més purs). Per altra banda, quan vam estudiar l'estabilitat del material  $\text{Pd}_{\text{Np}}[7]$  sota irradiació per microones, es va observar la ràpida descomposició d'aquest. Arribat aquest moment, vam voler estudiar si el nou material era compatible amb aquest tipus de calefacció, emprant un micrones *CEM discover®* (figura 33). Usant un 2% molar de Pd, l'acoblament entre el iodobenzè i l'acrilat de butil a 130 °C va tenir lloc en 3 h (150 W de potència inicial). El sistema catalític va mostrar ser prou resistent per aguantar sis cicles sense pèrdua aparent de l'activitat. El temps de reacció es va poder reduir fins a 1.5 h augmentant la temperatura de reacció fins a 150 °C i la potència inicial a 250 W. Per altra banda, quan es va escalfar a 180 °C, la reacció va trigar 45 min, no obstant l'activitat catalítica va disminuir al quart cicle. Quan es va fer reaccionar el bromobenzè amb l'acrilat de butil a 150 °C no es va observar producte d'acoblament (taula 26).



**Figura 33.** Microones emprat en la reacció de Heck catalitzada per  $\text{Pd}_{\text{Np}}[41]$ .

Entrada	T (°C)	Halur	Temps	Potència (W) <sup>a</sup>	Conversió <sup>b</sup>
1	130	I	3 h	150	97/ 96/ 96/ 97/ 97/ 97
2	150	I	1.5 h	250	97/ 96/ 95/ 97/ 92/ 95
3	180	I	45 min	275	99/ 93/ 93/ 83/
4	150	Br	3 h	250	0

**Taula 26.** Reacció de Heck sota irradiació per microones. <sup>a</sup> Amb l'opció *PowerMax* activada (refredament alhora que està irradiant), s'indica el valor inicial. <sup>b</sup> Determinada per CG.

Es va estudiar el *leaching* de Pd en els crús de reacció del cicles primer i cinquè, tant quan es va usar calefacció convencional com irradiació per microones, i en tots els casos l'anàlisi va indicar nivells de Pd inferiors a 6 ppm.

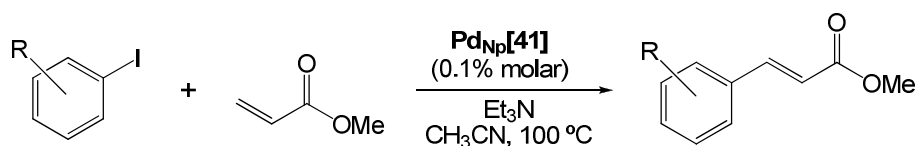
Els resultats obtinguts de l'estudi de la reacció de Heck assistida per microones han estat publicats en:

Palladium nanoparticles supported on an organic-inorganic fluorinated hybrid material. Application to microwave-based Heck reaction.

Sandra Niembro, Alexandr Shafir, Adelina Vallribera i Ramon Alibés.

*Organic Letters* **2008**, *10*, 3215.

Per altra banda, el grup del Prof. Sandro Cacchi, va estudiar l'activitat catalítica d'aquest sistema en les mateixes condicions descrites prèviament per la reacció de Heck catalitzada pel sistema **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** (*Org Lett.* **2008**, *4*, 564) per tal de poder comparar ambdós catalitzadors. En fer reaccionar el iodobenzè i l'acrilat de metil usant 0.1% molar de catalitzador, es va obtenir el cinamat de metil amb un 93% de rendiment. Es va repetir la reacció usant dos iodurs diferents, obtenint-se en ambdós casos els productes d'acoblament amb bons resultats (esquema 57, taula 27).



**Esquema 57.** Reacció de Heck entre l'acrilat de metil i iodurs d'aril.

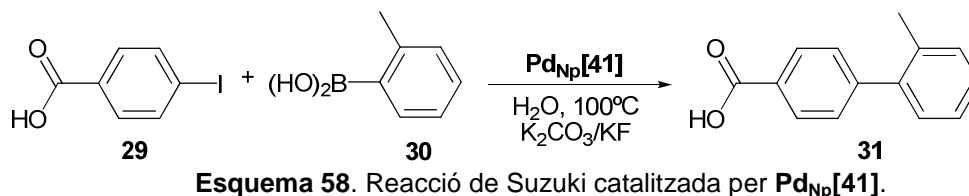
Iodur d'aril	Temps (h)	Rdt.%
PhI	24	93
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	92
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	18	89

**Taula 27.** Reacció de Heck catalitzada pel sistema **Pd<sub>Np</sub>[41]**. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

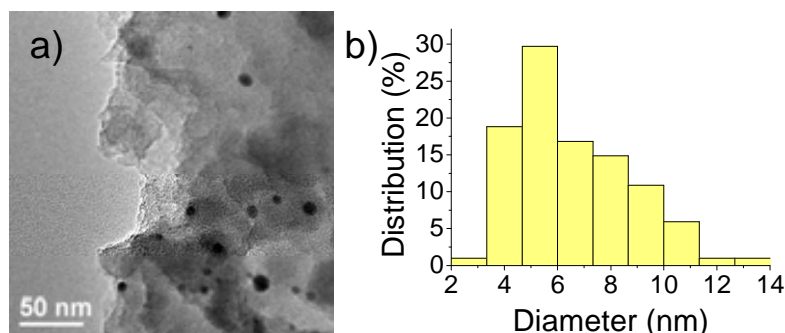
Si comparem aquests resultats amb els obtinguts pel sistema **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** (taula 11), observem que els resultats obtinguts són similars.

### Reacció de Suzuki

Al igual que amb el catalitzador suportat en el gel de sílice fluorat **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG**, el nou material **Pd<sub>Np</sub>[41]** es va provar com a catalitzador en reaccions de Suzuki en medi aquós. En primer lloc es va assajar la reacció entre l'àcid 4-iodobenzoic i l'àcid 2-tolilborònic usant les condicions optimitzades per **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KF 1:1, 100 °C, H<sub>2</sub>O) (esquema 58). En aquest cas es va obtenir el producte d'acoblament amb un 99% de rendiment al cap d'una hora de reacció (quan es va usar **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** es van requerir 5 h per assolir el mateix rendiment).



Es va estudiar la capacitat de reciclatge del material amb diferents percentatges de catalitzador. Donades les dificultats de pesar quantitats molt petites de catalitzador, l'única alternativa era emprar grans quantitats de reactius. Finalment vam optar per preparar un nou lot amb un deu vegades menys de metall. Modificant la relació entre l'estabilitzant i clorur de pal·ladi (relació molar M:E 0.1) es va obtenir un nou material amb 0.54% de Pd (determinat per ICP). Mitjançant microscòpia es va observar la presència de nanopartícules esfèriques disperses en la matriu de sílice amb un diàmetre de  $6 \pm 2$  nm, (figura 34).

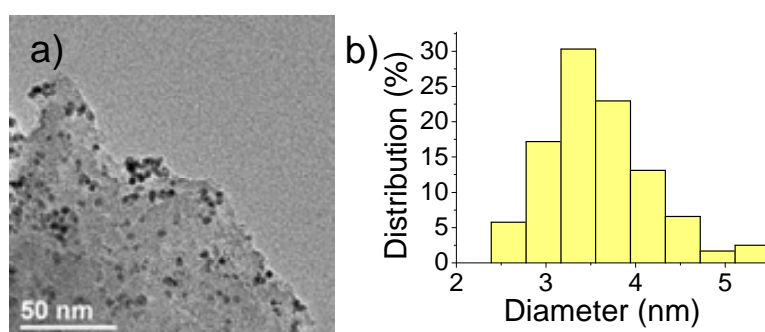


**Figura 34.** a) Imatges TEM i b) histograma del material amb un 0.54% de pal·ladi.

Un cop obtingudes les espècies catalítiques es va procedir a estudiar la seva capacitat de reciclatge en reaccions de Suzuki usant 0.1 i 0.01% molar de Pd. Amb 0.1% molar es van poder dur a terme fins a 15 cicles sense pèrdua aparent de l'activitat (taula 28). El material recuperat després dels 15 cicles va ser estudiat mitjançant microscòpia electrònica de transmissió, on encara es podien veure nanopartícules amb forma i mida similar a les inicials (figura 35).

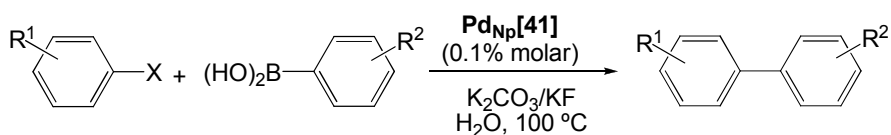
Catalitzador (% molar)	Rendiment (%)
0.1	99/ 99/ 91/ 99/ 97/ 99/ 97/ 100/ 95/ 90/ 92 / 95/ 90/ 85/ 85
0.01	97/ 95/ 90/ 87

**Taula 28.** Estudis de reciclatge amb diferents quantitats de catalitzador. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

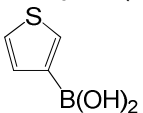
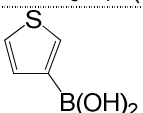


**Figura 35.** a) Imatge TEM i b) histograma del material **Pd<sub>Np</sub>[41]** recuperat de la reacció de Suzuki després de 15 cicles.

En aquest cas, també es va estudiar l'abast del catalitzador amb altres reactius. Novament, es van obtenir de bons o excel·lents resultats tant quan s'usaren halurs o àcid borònics amb grups electrodonadors com electroatracients (esquema 59, taula 29).



**Esquema 59.** Estudi de la reacció de Suzuki catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[41].

ArX	Àcid borònic	Temps (h)	Rdt. (%)
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	91
	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	8	90
	PhB(OH) <sub>2</sub>	8	91
4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	8	87
	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	90
	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	5	87
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	88
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	48	80
PhI	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	9	99
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	48	62
	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	8	92
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	84
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br		5	90
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub>	24	87
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br		16	89

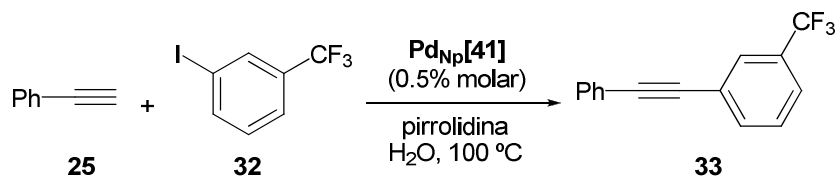
**Taula 29.** Reacció de Suzuki segons l'esquema 59 usant diferents reactius. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

Al igual que en la reacció de Heck, no es va observar una major reactivitat en usar aquest catalitzador respecte a l'immobilitzat en un gel de sílice fluorat comercial (taula 15).

### Reacció de Sonogashira

Donada la baixa reciclabilitat observada en la reacció de Sonogashira usant el catalitzador suportat en gel de sílice comercial a causa de l'elevat *leaching* d'estabilitzant, es va estudiar el material híbrid Pd<sub>Np</sub>[41] en aquest tipus de reacció. Usant un 0.5% molar de pal·ladi es van dur a terme fins a 11 cicles amb bons

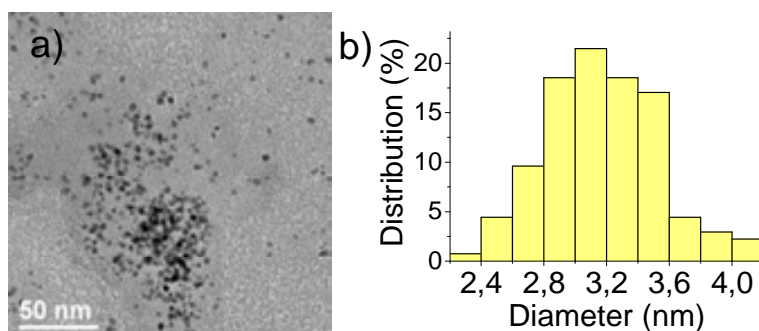
rendiments (esquema 60, taula 30). El material resultant després dels 11 cicles va ser examinat al microscopi, on es va poder observar nanopartícules de 3.2 nm (figura 36).



**Esquema 60.** Reacció entre l'alquí **25** i el iodur d'aril **32** catalitzada per **Pd<sub>Np</sub>[41]**.

Cicle	Rdt.%	Cicle	Rdt.%
1	95	7	95
2	90	8	90
3	91	9	88
4	86	10	86
5	95	11	70
6	92		

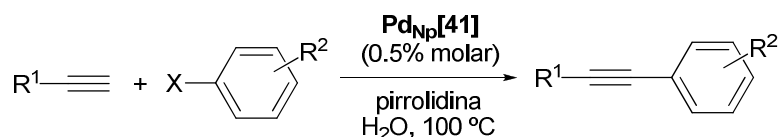
**Taula 30.** Estudi de la capacitat de reciclatge del catalitzador **Pd<sub>Np</sub>[41]** en la reacció de Sonogashira. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza, Roma*).



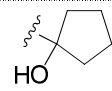
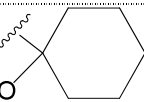
**Figura 36.** a) Imatge TEM i b) histograma del material després d'onze cicles de catàlisi.

Es va repetir la reacció usant un ampli ventall de reactius, com podien ser acetilens amb substituents rics o pobres en electrons, o iodurs d'aril amb grups electrodonadors o electroatraients. En tots ells els rendiments van ser bons o excel·lents. Com era d'esperar, l'ús de bromurs d'aril com a substrats va comportar temps de reacció superiors per assolir rendiments comparables als obtinguts amb els iodurs (esquema 61, taula 31).





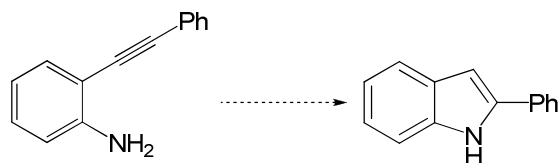
**Esquema 61.** Reacció de Sonogashira catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[41].

R <sup>1</sup>	ArX	Temps (h)	Rdt. %
Ph	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	6	80
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	12	90
	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	88
	PhI	12	70
	2-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	75
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	7	95
	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	9	90
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	99
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	99
	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	9	90
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	87
	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	99
HOCH <sub>2</sub>	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	89
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	87
HO(Me)(Et)C	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	22	90
HOMe(Ph)C	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	90
	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	12	95
	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	14	85
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	24	87
	4-MeCO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	14	92
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	18	89
Ph	4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	10	80
	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	9	91
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	48	65
	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	8	75

**Taula 31.** Estudi de la reacció de Sonogashira entre diferents alquins i halurs (esquema 61). Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

De tots els productes obtinguts, és d'especial interès la 2-(feniletil)anilina, producte d'acoblament entre la 2-iodoanilina i el fenilacetilè, donat que aquest compost és un intermedi en la formació d'indols (figura 37), un dels heterocicles orgànics més freqüent en la naturalesa. El indol va ser aïllat per primera vegada del colorant natural

indi (*indigo*) per tractament amb oli (*oleum*), i actualment és el component estructural de nombrosos compostos biològicament actius tant naturals com sintètics.

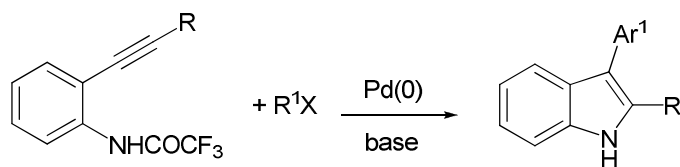


**Figura 37.** 2-(feniletinil)anilina com a intermedi en la formació del 2-fenilindol.

Són molts els mètodes que es coneixen per tal de sintetitzar o funcionalitzar indols a través dels mètodes clàssics, com són la síntesi de Fischer, la síntesi de Batcho-Limgruber, la síntesi de Gassman o la ciclació de Medelun entre altres.<sup>110</sup> No obstant, la varietat d'indols així com la seva importància biològica i farmacèutica motiva a investigadors acadèmics i industrials a buscar nous mètodes de síntesi i millorar els existents. Recentment, els metalls de transició estan obrint nous mètodes de reactivitat, per altra banda, són compatibles amb un ampli ventall de grups funcionals. Molts treballs estan dedicats al desenvolupament de noves estratègies que permetin la formació de l'anell de pirrole a partir de compostos que continguin un àtom de nitrogen nucleòfil i un triple enllaç. En el grup del Prof. Cacchi fa uns anys que s'estan investigant aquestes noves metodologies, entre elles la ciclació d'*o*-alquínilanilides via aminopal·ladació-eliminació reductiva en la síntesi d'indols (esquema 62).<sup>111</sup> Els millors resultats els van obtenir quan van emprar *o*-alquíniltrifluoroacetanilides, degut a l'acidesa de l'enllaç nitrogen-hidrogen el qual juga un paper important en la ciclació. Probablement, l'efecte beneficiós del grup trifluoroacetil en la ciclació és degut a la seva capacitat per afavorir la formació d'un nitrogen nucleòfil fort per desprotonació prèvia o per promoure l'atac nucleòfil intramolecular per eliminació d'un protó en l'estat de transició donant l'adducte de ciclació. A més, el grup trifluoroacetil proporciona l'avantatge addicional de ser fàcilment eliminat (ja sigui durant la reacció o en el *work up*) per obtenir la formació del nucli de pirrole amb el NH lliure, evitant així passos de protecció i desprotecció.

<sup>110</sup> (a) Gribble, G. W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2000**, 1045. (b) Gilchrist, T. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 2491. (c) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285. (d) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079. (e) Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127. (f) Cacchi, S.; Fabrizi, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873. (g) Humphrey, G. R.; Kuethe, J. T. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875. (h) Ackermann, L. *Synlett* **2007**, 507. (i) Krüger, K.; Tillack, A.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2153. (j) Patil, N. T.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3442.

<sup>111</sup> (a) Battistuzzi, G.; Cacchi, S.; Fabrizi, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2671. (b) Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Giggiamani, A. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1301.

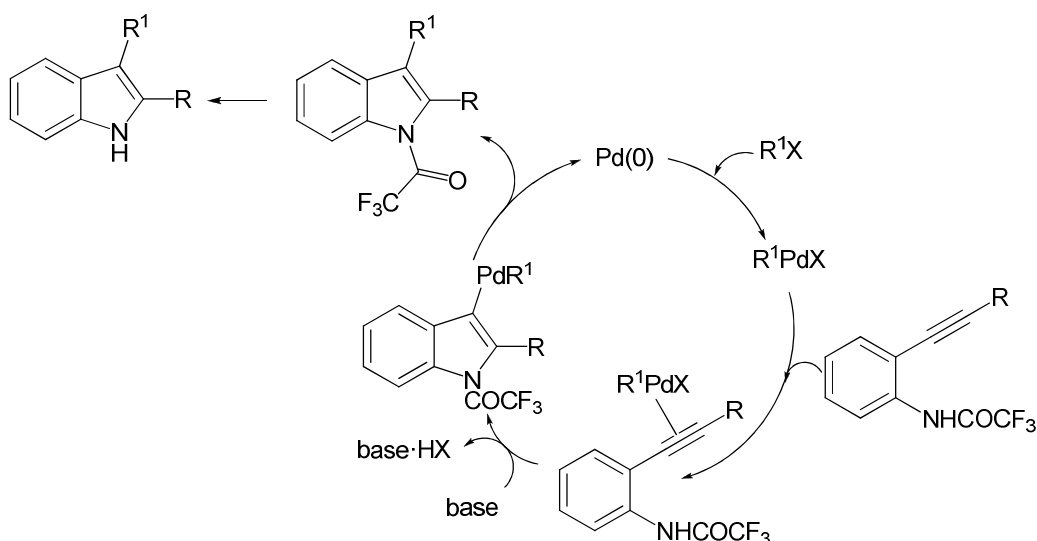


R = H, alquil, vinil, aril, heteroaril

R¹X = halur o triflat arílic o vinílic, halur alquílic, ester al·lílic

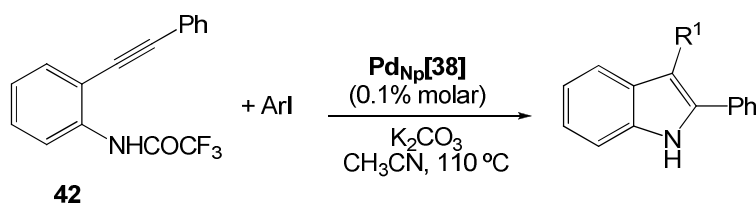
**Esquema 62.** Síntesi d'indols 2,3-disubstituïts.

El cycle catalític comença amb l'addició oxidant de l'halur o triflat R¹X a l'espècie de pal·ladi(0), i l'organopal·ladat format es coordina posteriorment a l'alquí. A continuació, té lloc l'atac nucleòfil del nitrogen a l'enllaç triple activat. Finalment s'obté el producte desitjat mitjançant eliminació reductiva, regenerant-se el catalitzador (esquema 63).



**Esquema 63.** Mecanisme proposat per a la formació d'indols.

Donada la gran trajectòria del grup del Prof. Cacchi en aquest camp, es va voler estudiar el material **Pd<sub>Np</sub>[41]** com a catalitzador en aquest tipus de reaccions. Es va estudiar la síntesi d'indols 2,3-disubstituïts a partir de 2-(feniletinil)trifluoroacetanilida (esquema 64, taula 32) i iodurs d'aril emprant les condicions optimitzades en el grup per altres catalitzadors (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com a base en el si de CH<sub>3</sub>CN) usant 0.1% molar de **Pd<sub>Np</sub>[41]**.



Esquema 64. Síntesi d'indols 2,3-disubstituïts.

Arl	Temps (h)	Rdt%	Arl	Temps (h)	Rdt.%
PhI	9	82	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	40	77
3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	91	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	48	70
4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4	84	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	5	96
4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	2	89	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	4	90

**Taula 32.** Síntesi d'indols 2,3-disubstituïts en presència de **Pd<sub>Np</sub>[41]**. Rendiment del producte aïllat. Experiments realitzats pel Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

Es van obtenir bons rendiments amb iodurs d'aril pobres en electrons, en canvi, quan es van usar iodurs d'aril rics en electrons es va observar temps de reacció més grans i rendiments lleugerament inferiors. D'aquesta manera s'obria el camí cap a l'estudi d'un nou catalitzador reciclable, però fins al moment no s'ha estudiat la reciclabilitat del material **Pd<sub>Np</sub>[41]** en aquest tipus de reacció.

En les reaccions de Heck i Suzuki s'han obtingut bons rendiments, tant quan han estat catalitzades per les nanopartícules immobilitzades en un gel de sílice fluorat mitjançant interaccions F-F (**Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG**) com pel material covalentment enllaçat a una matriu de gel de sílice (**Pd<sub>Np</sub>[41]**). Les espècies catalítiques s'han pogut reciclar i reutilitzar amb èxit. No obstant, en la reacció de Sonogashira, la qual s'ha dut a terme en absència de fosfines i sals de coure, la utilització de (**Pd<sub>Np</sub>[41]**) ha donat millors resultats alhora de reciclar i reutilitzar. Les reaccions de Suzuki i Sonogashira s'han realitzat en medi aquós. En cap cas, després de reciclar i reutilitzar el material diversos cops, es va observar el procés de Ostwald,<sup>112</sup> on els àtoms es separen de la superfície de la partícula i donen lloc a la formació de partícules més grans.

Els resultats obtinguts en la reacció de Sonogashira amb els dos catalitzadors estan recollits en la següent publicació:

<sup>112</sup> (a) Imre, A.; Beke, D. L.; Gontier-Moya, E.; Szabo, I. A.; Gillet, E. *Appl. Phys., A* **2000**, *71*, 19. (b) Howard, A.; Mitchell, C. E. J.; Egdell, R.G. *Surf. Sci.* **2002**, *515*, L504. (c) Narayanan, R.; El-Sayed, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340.

Alkynylation of aryl halides with perfluoro-tagged palladium nanoparticles immobilized on silica gel under aerobic, copper- and phosphine-free conditions in water.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Francesco Petrucci, Alessandro Prastaro, Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 2270.

Tots els resultats de les reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira catalitzades per **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** i **Pd<sub>Np</sub>[41]** estan recollits en el següent *Full Paper*.

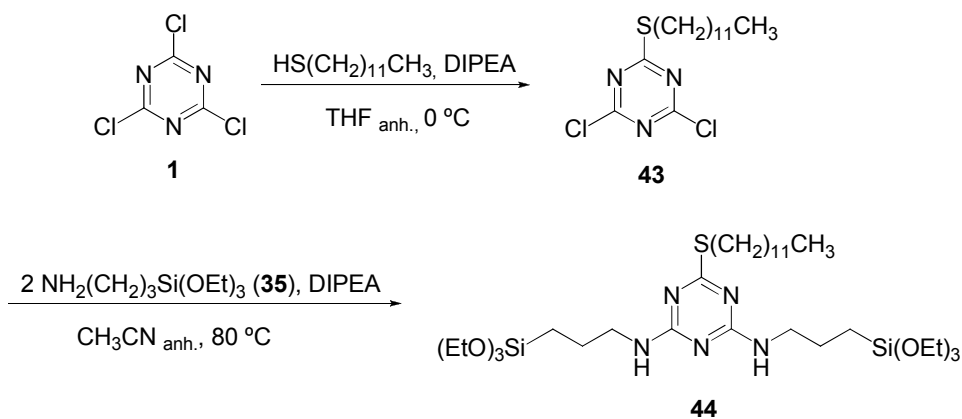
Perfluoro-tagged phosphine-free palladium nanoparticles supported on silica gel: application of aryl halides, Suzuki-Miyaura cross-coupling, and Heck reaction under aerobic conditions.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Francesco Petrucci, Alessandro Prastaro, Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 150.

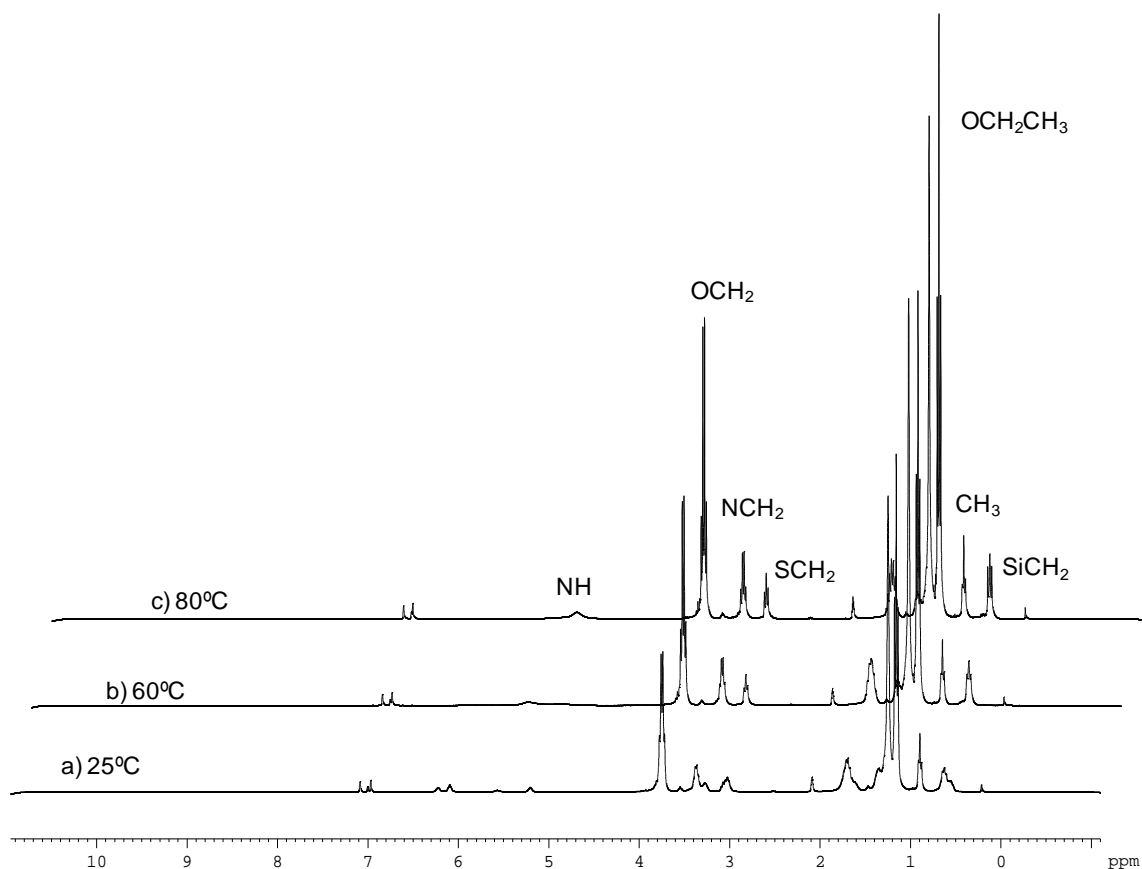
### 3.1.3.5 Preparació de materials híbrids per policondensació

Amb la intenció d'obtenir un nou material catalíticament actiu que pogués suportar quantitats majors de nanopartícules de pal·ladi disperses en la matriu de sílice, ens vam proposar preparar un material híbrid orgànic-inorgànic basat en el procés sol-gel d'un compost bisililat. D'aquesta manera tindria lloc la policondensació dels dos grups trietoxisilil sense que calgués addicionar TEOS. Una quantitat superior de metall estaria controlada per la quantitat de monòmer orgànic en el material híbrid, el qual presentaria una distribució regular i estequiomètrica del compost orgànic polifluorat en el si de la xarxa de sílice.

La preparació del monòmer bisililat es va basar en la substitució successiva de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina. Novament, la metodologia es va optimitzar emprant dodecantiol en comptes del tiol fluorat. Inicialment, la substitució del primer clor es va portar a terme en fer reaccionar **1** amb dodecantiol en THF a 0 °C en presència de DIPEA com a base. Després de 30 minuts es va obtenir el producte desitjat amb rendiment quantitatiu. Els dos clors restants es van substituir per l'amina sililada **33** en CH<sub>3</sub>CN a 80 °C emprant DIPEA com a base, donant el producte trisubstituït **40** amb un 98% de rendiment (esquema 65).

Esquema 65. Síntesi del precursor silitat **44**.

Quan es varen enregistrar els espectres de ressonància magnètica de protó i carboni del **44** a 25 °C es va observar novament la presència de més d'un isòmer, els espectres es van simplificar quan es van realitzar a temperatures més elevades (figures 38 i 39).

Figura 38. Espectres  $^1\text{H}$ -RMN de **44** a) 25 °C, b) 60 °C i c) 80 °C

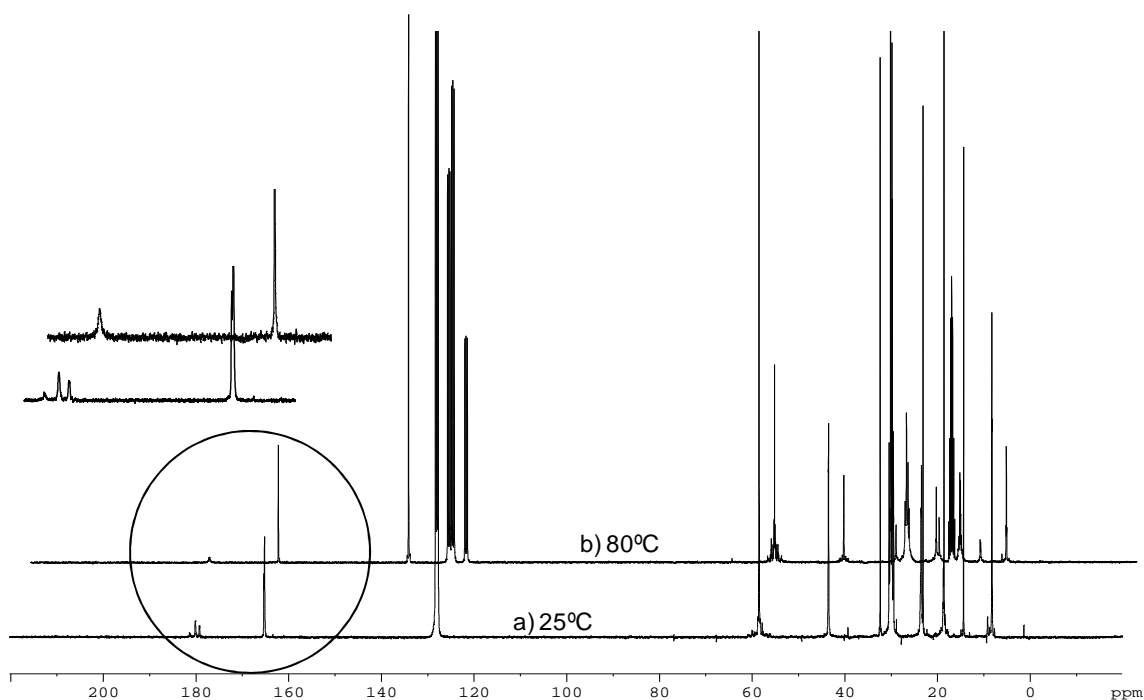
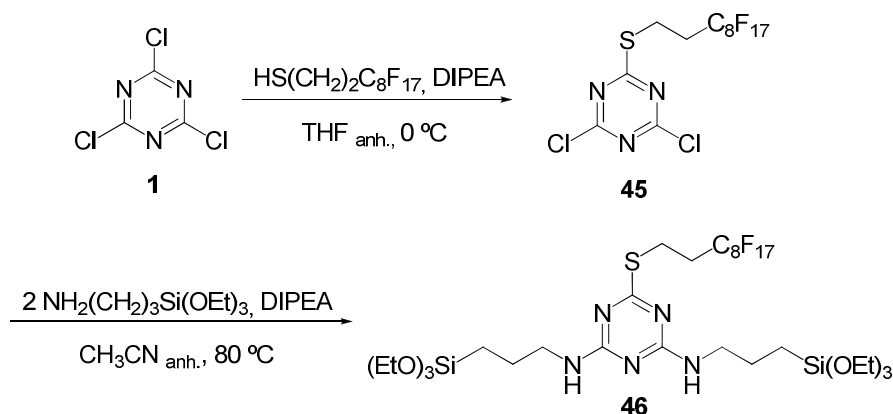


Figura 39. Espectres de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **44** a) 25 °C i b) 80 °C.

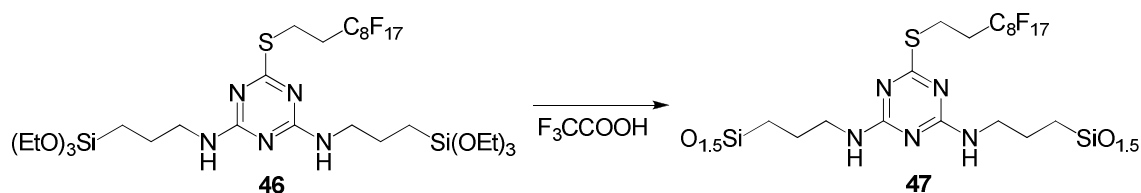
Un cop establertes les condicions òptimes, es va repetir la síntesi partint del *1H,1H,2H,2H*-perfluorodecantiol, obtenint-se el producte **45** amb rendiment quantitatiu, i posteriorment, amb un 93% de rendiment el monòmer fluorat **46** desitjat (esquema 66).



Esquema 66. Síntesi del precursor fluorat sililat **46**.

Un cop obtingut el monòmer fluorat, vam explorar les condicions necessàries per portar a terme el procés sol-gel. Donat que el percentatge de fluor és inferior en el monòmer bisililat **46** (32.36%) que en el monosililat **40** (51.40%), vam estudiar les condicions estàndard que es basen en usar aigua,  $\text{NH}_4\text{F}$  com a catalitzador en el si d'un dissolvent com pot ser l'etanol. Però com ja s'ha vist anteriorment, aquestes

condicions no van ser viables quan es va voler preparar el material híbrid a partir de **40**, ja que quan es va addicionar l'aigua es va observar la ràpida precipitació del monòmer. Quan es va voler preparar el material a partir de **46**, en addicionar l'aigua vam observar la ràpida precipitació de **46**. El mateix va succeir quan es va usar àcid fòrmic. Novament, la formació d'un gel homogeni es va aconseguir usant àcid trifluoroacètic com agent gelificant en una relació 2 mmol de monòmer/ mL de CF<sub>3</sub>COOH (esquema 67, taula 33).



**Esquema 67.** Preparació del material **47** mitjançant procés sol-gel.

dissolvent	mmol 46 /mL dt	mL H <sub>2</sub> O	mL NH <sub>4</sub> F	Menys de 3 h	Passades 24 h
EtOH	1	0.011	0.002	precipitat	
HCOOH	1	-	-	precipitat	
CF <sub>3</sub> COOH	0.5	-	-		no gel
CF <sub>3</sub> COOH	1	-	-		no gel
CF <sub>3</sub> COOH	2	-	-	gel	

**Taula 33.** Condicions assajades per preparar el material **47**.

El material resultant va ser caracteritzat mitjançant RMN en estat sòlid de <sup>13</sup>C i <sup>29</sup>Si (figura 40) així com per anàlisi elemental (1.18 mmol de lligand/ g de material). En l'espectre de <sup>29</sup>Si s'observà la presència de pics tipus T (-56 a -70 ppm, veure figura 27) que confirmen la presència de l'enllaç Si-C del lligand. L'absència de pics de tipus Q és lògica ja que aquests provenen de la condensació del TEOS, absent en aquest material. Els senyals que s'observen en l'espectre de <sup>13</sup>C-RMN corresponen als senyals provinents del **46**. L'espectre mostra les següents ressonàncies de carboni: 178.3-155.5 (anell de 1,3,5-triazina), 118.7-111.6 (cadena polifluorada), 44.1 (CH<sub>2</sub>NH), 32.6 (SCH<sub>2</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si) i 10.4 (CSi).



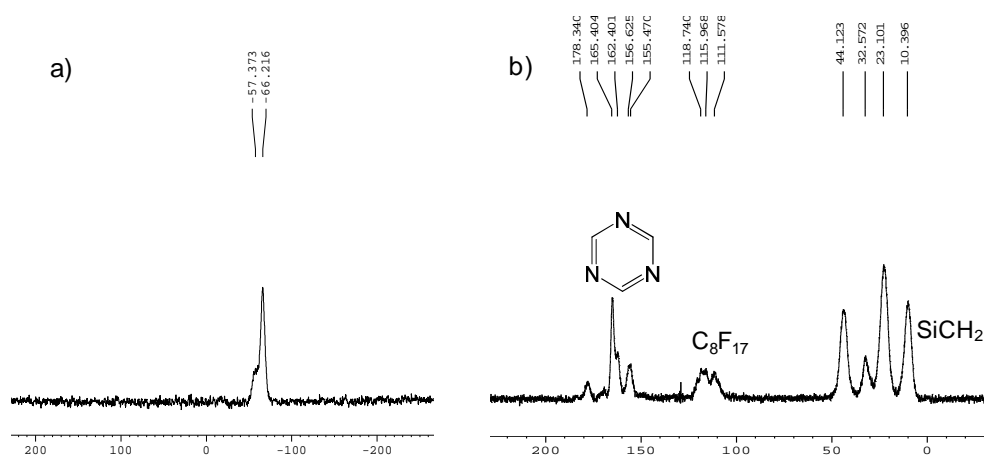
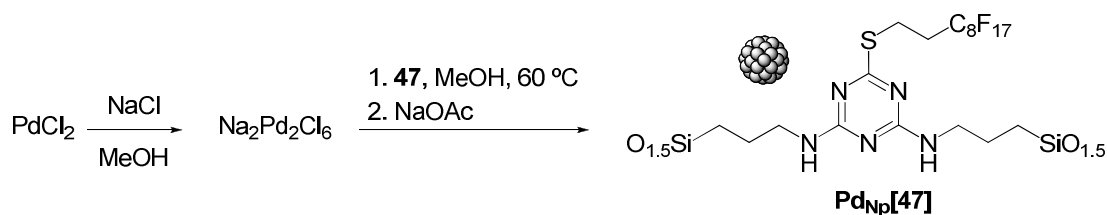


Figura 40. Espectres de RMN de **47** en estat sòlid de a)  $^{29}\text{Si}$  b)  $^{13}\text{C}$ .

### 3.1.3.6 Nanopartícules de pal·ladi (0) estabilitzades pel material híbrid **47**

Aquest material es va estudiar com a estabilitzant de nanopartícules de pal·ladi(0), seguint el mètode de reducció prèviament descrit (esquema 68).



Esquema 68. Formació de les nanopartícules estabilitzades per **47**.

La microscòpia electrònica de transmissió del material resultant va confirmar la presència de nanopartícules de pal·ladi(0) amb un diàmetre mig de 4 nm (figura 41).

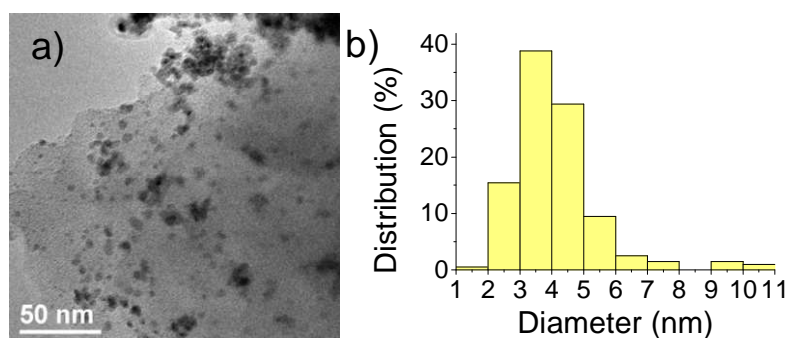


Figura 41. a) Imatges TEM i b) histograma de  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{47}]$ .

El percentatge de pal·ladi incorporat al material es va determinar per ICP, el qual va resultar ser del 12.5%, un valor superior a l'obtingut pel producte **Pd<sub>Np</sub>[41]** (4%). D'aquesta manera hem pogut donar suport al model que sosté que el fenomen d'estabilització no és degut exclusivament a l'atrapament de les nanopartícules en la xarxa polimèrica, i que l'eficiència de la síntesi d'aquestes partícules depèn també del nombre de cadenes llargues polifluorades.

#### 3.1.3.7 Estudi de l'activitat catalítica de les nanopartícules estabilitzades pel material híbrid 47

##### Reacció de Heck

Es va voler comparar els dos materials híbrids amb diferent quantitat de metall (12.5% per **Pd<sub>Np</sub>[47]** i 4% per **Pd<sub>Np</sub>[41]**) com a catalitzadors en la reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè. La reacció es va portar a terme amb un 2% molar de pal·ladi, usant Bu<sub>3</sub>N com a base en el si d'acetonitril a 130 °C durant 24 h. Els resultats obtinguts (taula 34) són comparables als descrits per l'altre catalitzador (taula 25). L'avantatge d'emprar **Pd<sub>Np</sub>[47]** és la quantitat de material emprada per tenir el mateix percentatge molar de metall.

Cicle	1	2	3	4	5	6
Conv.% <sup>a</sup>	99	99	99	98	98	97

Taula 34. Reacció de Heck catalitzada per **Pd<sub>Np</sub>[47]**. <sup>a</sup> Determinada per CG.

Aquests resultats han donat lloc a la següent publicació:

Catalytically active palladium nanoparticles embedded in an organic-inorganic fluorinated hybrid material.

Sandra Niembro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera.

ARKIVOC 2010 (iii) 181.

#### 3.1.4 Nanopartícules de Pd(0) solubles en líquids iònics

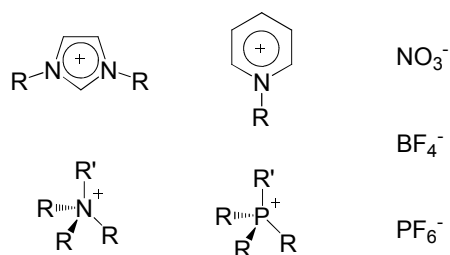
Els líquids iònics es defineixen com líquids compostats enterament d'ions, generalment no coordinants.<sup>113</sup> Aquests compostos es caracteritzen per tenir un punt de fusió baix

---

<sup>113</sup> (a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071. (b) Wassercheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772. (c) Tzschucke, C. C.; Markert, C.; Bannwarth, W.; Roller, S.; Hebel, A.; Haag, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3964. (d) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667. (e) Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 11. (f) Chowdhury, S.; Mohan, R. S.; Scott, J. L. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363.

(< 100 °C), una viscositat relativament alta i una pressió de vapor molt baixa, i per tant són considerats dissolvents no volàtils. Els líquids iònics han estat usats com a dissolvents tant en reaccions orgàniques com inorgàniques. Les propietats físiques i químiques d'aquests líquids venen determinades pel catió i l'anió que el formen, fet que farà que siguin solubles o miscibles amb aigua o amb dissolvents orgànics comuns. Els líquids iònics permeten seguir procediments fàcils per tal de separar els reactius i els productes dels catalitzadors. Quan els reactius i els productes són líquids, no es requereix l'addició d'un solvent orgànic per crear un sistema bifàsic. Alternativament, la reacció pot tenir lloc en el si del líquid iònic i els productes es poden extreure del medi de reacció per destil·lació o bé per extracció amb un dissolvent orgànic adequat. De tota manera, cal anar amb compte amb l'ús d'aquests compostos com a dissolvents, ja que sovint no tenen un comportament innocent i presenten la seva pròpia reactivitat.

Entre els cations més freqüents trobem l'imidazoli, el piridini, el tetraalquilamoni i el tetraalquilfosfoni, i entre els anions, el nitrat, el tetrafluoroborat i l'hexafluorofosfat (figura 42). Els halurs són a vegades usats en les sals de tetraalquilamoni. Aquests poden presentar punts de fusió superiors i a vegades s'anomenen sals foses (*molten salts*) enlloc de líquids iònics, perquè per poder actuar com a dissolvents cal treballar a temperatures superiors a llur punt de fusió.



**Figura 42.** Tipus de cations i anions presents en els líquids iònics.

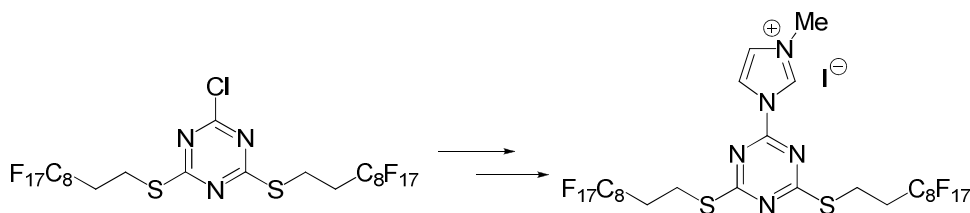
Els líquids iònics del tipus sals d'imidazoli s'han emprat sovint com a dissolvents en reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per pal·ladi. Ara bé, cal tenir en compte que aquest tipus de sals poden formar carbens *N*-heterocíclics de pal·ladi en presència de la base usada en la reacció. Diversos autors han observat la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0) a partir de precursors de Pd(II) en reaccions de Heck dutes a terme en líquids iònics de tipus sals d'imidazoli.<sup>114</sup> Més recentment, s'han preparat nanopartícules de diversos metalls (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) en líquids iònics.

<sup>114</sup> Desmukh, R. R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544. (a) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Laera, S.; Cioffi, N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2929. (b) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4193. (c) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *214*, 45. (d) Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fornaro, A.; Sabbatini, L.; Cioffi, N.; Ditaranto, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 5154. (e) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.

Sovint, la sal d'imidazoli està en excés, com a estabilitzant i dissolvent, i posteriorment aquesta dispersió de les nanopartícules en el líquid iònic, s'usa per a diferents reaccions d'hydrogenació i formació d'enllaços C-C.<sup>115</sup> Per a millorar l'estabilitat i evitar l'aglomeració del metall, en alguns casos s'afegeixen altres lligands que actuen com a estabilitzants. També és freqüent l'ús de derivats de sals d'imidazoli amb altres grups funcionals (ciano, tiol, amino,...) amb capacitat de coordinació de metalls que ajuden a millorar l'estabilització de nanopartícules.

### 3.1.4.1 Preparació de nous estabilitzants altament fluorats derivats de sals d'imidazoli

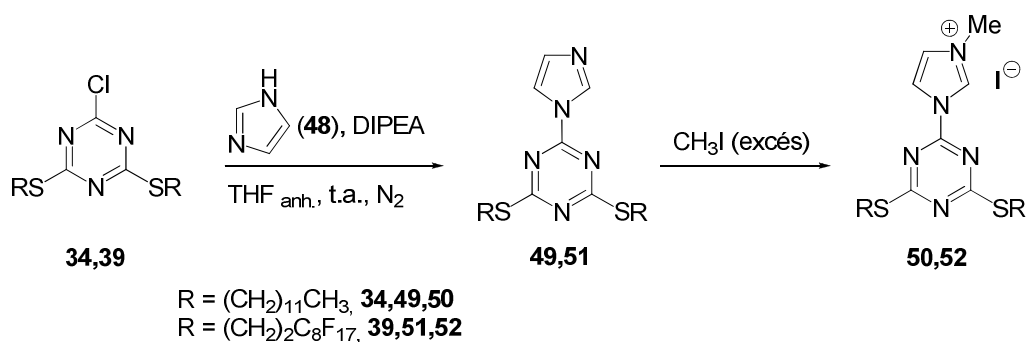
Amb tots aquest precedents, ens vam proposar preparar nous estabilitzants de nanopartícules que fossin altament fluorats (per una millor estabilització) i que per altra part continguessin un grup imidazoli que afavorís la solubilitat en líquids iònics (esquema 69). D'aquesta manera, es podria usar un líquid iònic com a dissolvent i un cop la reacció finalitzés, es podrien extreure els productes i en el líquid iònic romandria el catalitzador per ser utilitzat en un cicle posterior.



**Esquema 69.** Nous estabilitzants de nanopartícules metàl·liques.

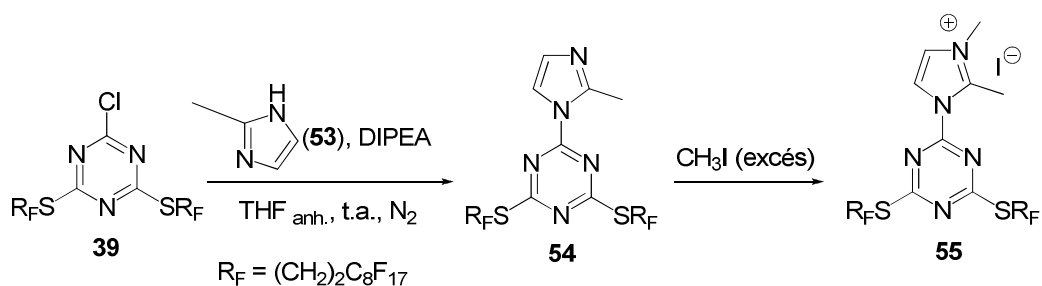
Per tal d'introduir l'anell d'imidazole, vam partir inicialment del producte no fluorat **34**. Aquest es va fer reaccionar amb el imidazole **48** usant DIPEA com a base en el si de THF durant 24 h a temperatura ambient, obtenint-se el producte **49** amb un 75% de rendiment. Posteriorment es va preparar la sal corresponent **50**, mitjançant metilació del producte amb un excés de iodometà amb un 87% de rendiment. La síntesi es va repetir partint del compost fluorat **39**. La reacció amb el imidazole va donar el producte **51** amb un 88% de rendiment, que posteriorment va ser metilat per donar la corresponent sal **52** amb un 83% de rendiment (esquema 70).

<sup>115</sup> (a) Fernández, F.; Cordero, B.; Durand, J.; Muller, G.; Malbosc, F.; Kihn, Y.; Tuema, E.; Gómez, M. *Dalton Trans.* **2007**, 5572. (b) Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32. (c) Durand, J.; Tuema, E.; Malbose, F.; Kihn, Y.; Gómez, M. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 273. (d) Léger, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Olivier-Bourbigou, H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 153. (e) Dupont, J.; De Oliveira Silva, D. *Transition-metal nanoparticle catalysis in imidazolium ionic liquids* In *Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, pag 195.

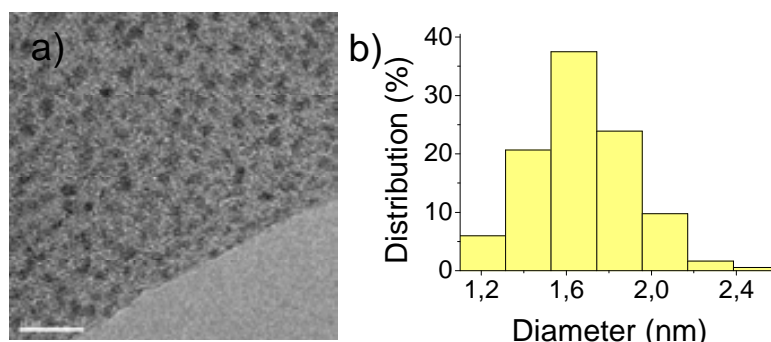
Esquema 70. Preparació de les sals **50** i **52**.

### 3.1.4.2 Nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats derivats de sals d'imidazoli

Es va assajar la sal fluorada **52** com a possible estabilitzant de nanopartícules de pal·ladi pel mètode de reducció química descrit anteriorment. Quan es va enregistrar l'espectre de protó del sòlid obtingut, aquest havia canviat respecte el producte de partida, observant-se tres singlets corresponents al metil. Donada la capacitat d'aquestes sals d'imidazole per formar carbens, vam pensar en la possible formació de carbens. Donat que el nostre objectiu era tenir només nanopartícules metàl·liques solubles en LI per usar-les en catàlisi, vam preparar un compost que no tingués protó en posició 2 d'imidazoli. Per tant, es va repetir la mateixa síntesi fent reaccionar el compost **39** amb la 2-metilimidazole **53**, obtenint-se el compost **54** amb un 81% de rendiment, el qual es va metilar per obtenir la sal **55** amb un 72% de rendiment (esquema 71).

Esquema 71. Preparació de la sal **55**.

El compost **55** es va assajar com a estabilitzant de nanopartícules de pal·ladi. Mitjançant microscòpia electrònica de transmissió es va observar la formació de nanopartícules amb un diàmetre mig de  $1.7 \pm 0.2$  nm (figura 43).



**Figura 43.** a) Imatge TEM i b) histograma de **Pd<sub>Np</sub>[55]**.

### 3.1.4.3 Estudi de l'activitat catalítica de Pd<sub>Np</sub>[55] en el si d'un líquid iònic

Abans de realitzar els corresponents estudis de catàlisi en un líquid iònic, es va estudiar la solubilitat de **Pd<sub>Np</sub>[55]** en un líquid iònic, concretament en el tetrafluoroborat de 1-butil-2,3-dimetilimidazoli, [BDMIM][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]. Quan es van voler dissoldre 2 mg de material nanocompost en 0.1 mL de [BDMIM][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] no es va dissoldre, es va posar a l'ultrasons, es va escalfar, però només es va dissoldre una petita quantitat del material. No obstant, es va assajar la reacció de Heck entre el iodobenzè i l'acrilat de butil, però després de 24 h no es va observar la formació de producte. Els problemes de solubilitat en líquids iònics de **Pd<sub>Np</sub>[55]** han fet que de moment no continuéssim amb aquest estudi.

### 3.1.5 Nanopartícules de Au(0) estabilitzades per compostos altament fluorats

Com ja s'ha esmentat anteriorment, les nanopartícules d'or han mostrat ser excel·lents catalitzadors d'un gran nombre de reaccions com per exemple les hidrogenacions i les oxidacions. Així doncs, no es d'estranyar el interès dels científics per trobar bons estabilitzadors de nanopartícules d'or. Donats els resultats obtinguts en la preparació de Pd<sub>Np</sub> estabilitzades pels compostos altament fluorats, ens vam proposar estendre aquest estudi a altres metalls com per exemple l'or.

En quant a mètodes de síntesi de nanopartícules d'or, el més utilitzat, per la seva versatilitat i senzillesa, és la reducció d'una sal metàl·lica amb reductors tals com citrat sòdic<sup>116</sup> (medi aquós) o borohidru de sodi, en la variant de Brust.<sup>117</sup> Aquesta variant consisteix en fer la reducció en un sistema bifàsic orgànic-aquós sota agitació vigorosa en presència d'un agent de transferència de fase. La fase aquosa conté, inicialment, els ions AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> i la fase orgànica l'estabilitzant. Afegint bromur de

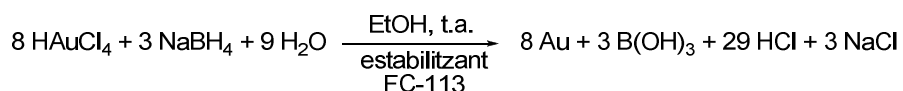
<sup>116</sup> Turkevich, J.; Kim, G. *Science* **1970**, 169, 873.

<sup>117</sup> Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.

tetrabutylamoni, com agent de transferència de fase, l'or es reparteix cap a la fase orgànica. Quan s'addiciona el hidru de bor i sodi, aquest actua com a font d'electrons i l'espècie d'or es redueix en la fase orgànica, quedant estabilitzada pel lligand en forma de nanopartícules. Els tiols són els estabilitzants més usats, degut a l'avidesa del sofre per l'or. Cal dir que altres lligands amb sofre diferents a tiols com són ditiocarbonats, disulfurs o sulfurs també han estat emprats com a estabilitzants de nanopartícules d'or, però són pitjors estabilitzants que els tiols. Preece i col·laboradors justifiquen aquesta baixa estabilització a que la interacció Au-S és més feble pels sulfurs que pels tiols.<sup>118</sup>

Pel que fa a les nanopartícules d'or fluorades, trobem alguns exemples d'estabilització amb compostos polifluorats com són polímers (politetrafluoroetilens),<sup>119</sup> dendrímers,<sup>120</sup> tiols,<sup>121</sup> i amines<sup>122</sup>, per atrapament i coordinació, respectivament.

Tot i que els sulfurs no són els millors estabilitzants de nanopartícules d'or, vam voler estudiar si la presència de les cadenes fluorades ajudava a una millor estabilització. La Dra. Mar Tristany quan va intentar estabilitzar nanopartícules d'or amb els seus compostos altament fluorats (figura 14), a partir de la reducció de l'àcid tetracloroàuric amb hidru de bor i sodi en etanol en presència de l'estabilitzant (esquema 72), va observar que la reducció era massa ràpida. Va obtenir or metàl·lic i va recuperar l'estabilitzant intacte. Al tractar-se d'un compost altament fluorat, en comptes d'usar el sistema bifàsic descrit per Brust, va adaptar les condicions descrites a la literatura per Yonezawa i col·laboradors<sup>121a</sup> on només empren EtOH com a dissolvent i NaBH<sub>4</sub> com a reductor quan estabilitzen Au<sub>Np</sub> amb 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol o amb 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctantiol.



**Esquema 72.** Reducció de l'àcid tetracloroàuric amb NaBH<sub>4</sub> en presència de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol o 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctantiol.

Quan la Dr. M. Tristany va emprar metanol en medi bàsic com a reductor, va observar la formació de nanopartícules d'or estabilitzades per compostos altament fluorats (esquema 73). El mètode consistia en dissoldre l'estabilitzant en la mínima quantitat de CFC-113, afegir l'HAuCl<sub>4</sub> i MeOH com a dissolvent, protegir el sistema de la llum,

<sup>118</sup> Shelley, E. J.; Ryan, D.; Johnson, S. R.; Couillard, M.; Fitzmaurice, D.; Nellist, P. D.; Chen, Y.; Palmer, R. E.; Preece, J. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 1791.

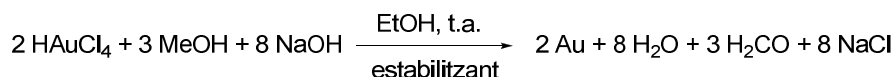
<sup>119</sup> (a) Convertino, A.; Valentini, A.; Bassi, A.; Cioffi, N.; Torsi, L.; Cirillo, E. N. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1565. (b) Cioffi, N.; Losito, I.; Torsi, L.; Farella, I.; Valentini, A. Sabbatini, L.; Zambonin, P. G.; Bleve-Zacheo, T. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 804.

<sup>120</sup> Puniredd, S. R.; Wai, Y. K.; Satyanarayana, N.; Sinha, S. K.; Srinivasan, M. P. *Langmuir* **2007**, *23*, 8299.

<sup>121</sup> (a) Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir* **2001**, *17*, 2291. (b) Dass, A.; Guo, R.; Tracy, J. B.; Balasubramanian, R.; Douglas, A. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **2008**, *24*, 310.

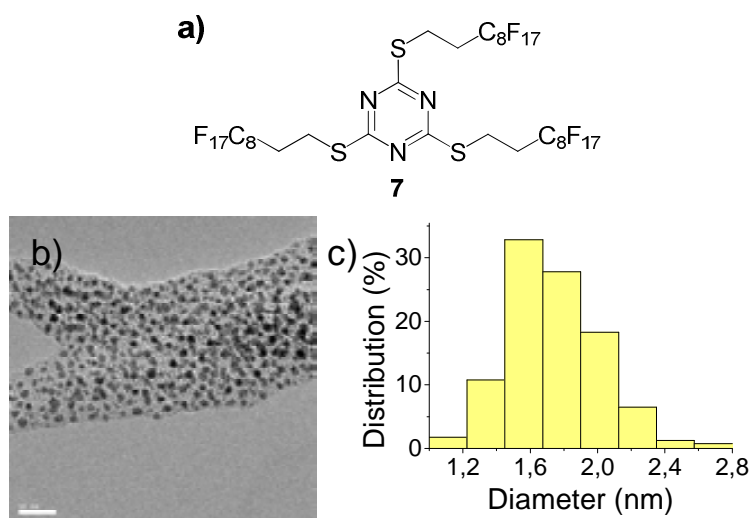
<sup>122</sup> (a) Zuckerman, E. B.; Klabunde, K. J.; Olivier, B. J.; Sorensen, C. M. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 12. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Tristany, M. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1435.

addicionar la solució reductora de NaOH en MeOH i deixar agitant a temperatura ambient.<sup>122b</sup>



**Esquema 73.** Estequiometria de la reducció de l'Au(III) amb MeOH en medi bàsic.

Tenint en compte aquests precedents, amb el compost **7** es va procedir a preparar nanopartícules d'or reduint  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  amb MeOH en medi bàsic. A mesura que s'anava reduint l'Au(III) a Au(0), s'esperava que la solució passés de color groc cap a púrpura. No obstant, un cop afegits 10 equivalents de NaOH, la solució continuava de color groc. Vam deixar tota la nit, vam addicionar 12 equivalents més de NaOH en dues fraccions, però no es va observar cap canvi de color. Es va evaporar la meitat del dissolvent, es va centrifugar i el sòlid resultant es va rentar amb MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$  i acetona, successivament. El material es va estudiar per microscòpia, i malgrat observar-se la presència de nanopartícules de  $1.7 \pm 0.3$  nm (figura 44), també es va observar una fracció important d'or metàl·lic (figura 45).



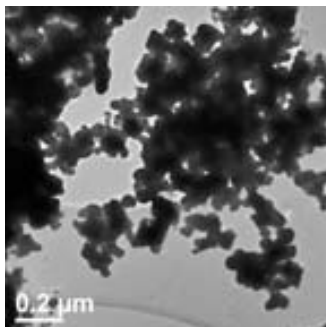
**Figura 44.** a) Estabilitzant, b) imatge TEM i c) histograma de  $\text{Au}_{\text{NP}}[\mathbf{7}]$  mitjançant el mètode de reducció amb MeOH/NaOH.

Es va fer dos intents més addicionant la solució reductora més lentament, però en tots ells es va observar la presència de nanopartícules,  $1.9 \pm 0.4$  i  $1.7 \pm 0.3$  nm, respectivament i d'or metàl·lic.

Donada la manca de solubilitat del nostre compost **7** en metanol, el metanol es va bescanviar per un alcohol fluorat,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ . Es va dissoldre l'estabilitzant i la sal d'or (III) en l'alcohol fluorat i es va addicionar la dissolució de NaOH en MeOH, però a part de no observar-se canvi de color degut a la reducció de l'or, la solució es va tornar

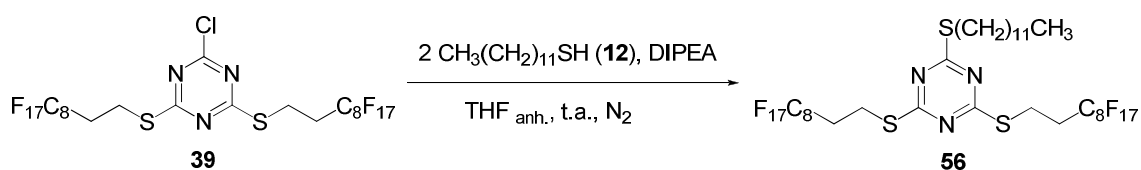


tèrbola, l'estabilitzant estava precipitant. En aquest moment vam pensar usar un reductor més fort com és el  $\text{NaBH}_4$ . Es va dissoldre **7** en l'alcohol fluorat, es va addicionar la sal d'or dissolta en la mínima quantitat d'aigua, i lentament es va addicionar la dissolució de  $\text{NaBH}_4$  en la mínima quantitat d'aigua. A mesura que s'anava addicionant el reductor la dissolució agafava tonalitat púrpura. Es va deixar agitant tota la nit a temperatura ambient, es va evaporar el dissolvent i el sòlid es va rentar amb MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$  i acetona successivament. El material resultant es va examinar per microscòpia on no es va observar la formació de nanopartícules.



**Figura 45.** Imatge TEM de  $\text{Au}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]$  usant com a reductor el  $\text{NaBH}_4$ .

Arribat aquest moment, vam decidir buscar altres compostos altament fluorats que poguessin estabilitzar nanopartícules d'or. Vam preparar un compost amb dues cadenes polifluorades i una tercera hidrocarbonada (esquema 74) seguint la metodologia emprada anteriorment per preparar compostos asimètrics derivats del clorur de cianuril. Es va obtenir el producte **56** amb 78% de rendiment, el qual no va resultar ser soluble en metanol.

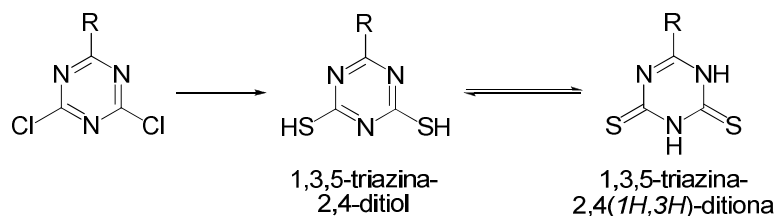


**Esquema 74.** Preparació del compost **56**.

Donat que no s'han pogut solucionar els problemes de solubilitat i que els sulfurs no són gaire bons estabilitzadors per les nanopartícules d'or, vam pensar en la possibilitat de sintetitzar tiols derivats del clorur de cianuril altament fluorats. Existeixen diferents mètodes per canviar els clors del clorur de cianuril per tiols, com per exemple  $\text{NaSH}$ <sup>123</sup>

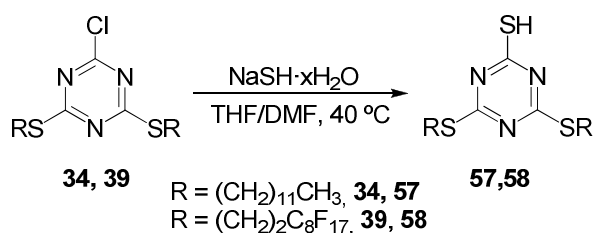
<sup>123</sup> (a) Oishi, Y.; Kim, J. J.; Nakamura, M.; Hirahara, H.; Mori, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 294. (b) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parson, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. *P. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349. (c) Wang, F.; Mori, K.; Kang, Z.; Oishi, Y. *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 60.

o tiourea.<sup>124</sup> Pel que fa a aquests tipus de compostos, es coneix que les 1,3,5-triazina-2,4(1*H*,3*H*)-ditiones amb un substituent en la posició 6 tautomeritzen cap a la forma 1,3,5-triazina-2,4-ditiols, els quals tenen estabilitat tèrmica degut a l'anell de s-triazina i a més dos grups tiol molt reactius (figura 46). Els 1,3,5-triazina-2,4-ditiols acostumen a tenir aroma i una elevada acidesa comparat amb els ditiols aromàtics convencionals.<sup>123a</sup>



**Figura 46.** Tautomeria entre el ditiol i la ditiona.

Per tal d'estudiar el canvi de clor per un tiol, les primeres proves es van realitzar amb el compost **34**. Quan es va voler dissoldre el compost **34** en DMF (dissolvent emprat en la literatura quan s'utilitza NaSH), aquest va resultar ser insoluble. Llavors, es va dissoldre el compost **34** en una mescla THF/DMF i es va esclafar a 40 °C, sobre aquesta solució es va afegir lentament una dissolució de NaSH en H<sub>2</sub>O i es va deixar agitant tota la nit a temperatura ambient. El cru de reacció es va travessar a un vas de precipitat que contenia H<sub>2</sub>O i es va acidificar amb HCl 1M. El producte es va separar per filtració, es va rentar amb abundant H<sub>2</sub>O i es va assecat obtenint-se el producte **57**. La reacció es va repetir amb el compost fluorat **39**, obtenint-se el producte **58** amb un 79% de rendiment (esquema 75).

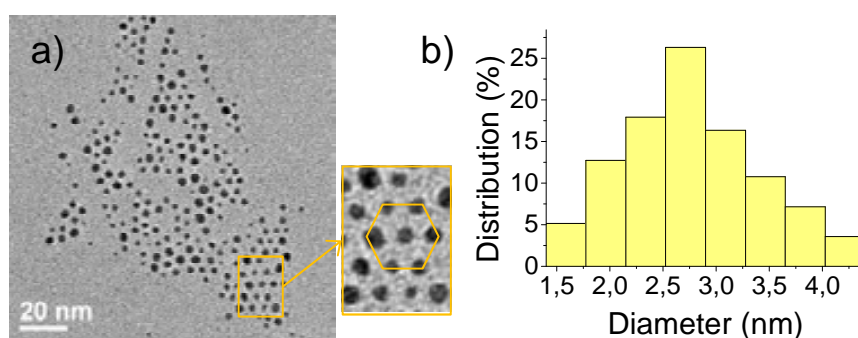


**Esquema 75.** Preparació dels tiols aromàtics **57** i **58**.

Seguidament, es va intentar preparar nanopartícules d'or estabilitzades pel compost **58**. Sobre una dissolució que contenia el tiol fluorat **58** en EtOH es va afegir l'H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O dissolt en H<sub>2</sub>O. La reducció de l'or va tenir lloc mitjançant l'addició de NaBH<sub>4</sub> durant el període d'una hora. Es va deixar a temperatura ambient tota la nit i el producte es va separar per centrifugació i es va rentar amb EtOH, H<sub>2</sub>O i acetona. El sòlid negre resultant es va examinar al microscopi observant-se la presència de

<sup>124</sup> Katritzky, A. R.; Lam, J. N.; Faid-Allah, H. M. *Talanta* **1991**, 38, 535.

nanopartícules amb un diàmetre mig de  $2.7 \pm 0.6$  nm. A la figura 47 es pot observar com les nanopartícules es troben en una monocapa disposades regularment amb un empaquetament hexagonal, que consisteix en una alineació regular fluor-nanopartícula amb distàncies constants entre les partícules. La formació de la monocapa uniforme és deguda a la baixa tensió superficial dels compostos altament fluorats la qual els permet expandir-se sobre una àmplia àrea de la reixeta amb un gruix uniforme. La distància constant entre les partícules amb aquest empaquetament hexagonal es pot atribuir a la rigidesa de les cadenes polifluorades les qual es troben organitzades al voltant de la nanopartícula metàl·lica. L'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN de **Au<sub>Np</sub>[58]** era idèntic al del producte de partida, fet que ens fa pensar que la coordinació entre el material i el metall és feble.



**Figura 47.** a) imatge TEM i b) histograma de **Au<sub>Np</sub>[58]**.

Per tal de confirmar la reproducibilitat del mètode, es va repetir la síntesi de les nanopartícules, els resultats es mostren a la taula 35. Podem doncs, concloure que finalment s'ha obtingut un bon estabilitzador de nanopartícules d'or.

Lot	Estabilitzant (mg)	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (mg)	Relació molar M:E	Ø (nm)	% Pd
1	100	37	1	$2.7 \pm 0.6$	17.3
2	100	37	1	$2.9 \pm 0.7$	16.5

**Taula 35.** Nanopartícules d'or estabilitzades per **58**.

Els *patterns* de la difracció d'electrons de la mostra **Au<sub>Np</sub>[58]** conté els anells de difracció que es poden associar als plans cristal·logràfics (111), (200), (220) i (311) de l'or amb un empaquetament cúbic compacte (figura 48).

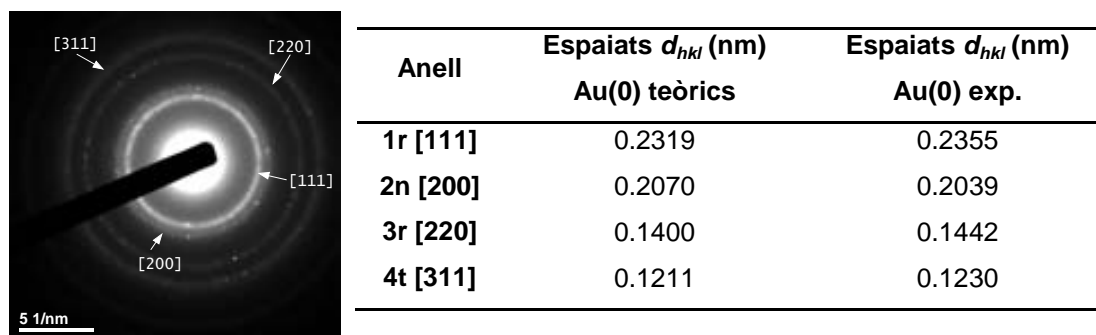


Figura 48. Difracció d'electrons i taula d'espaiats  $d_{hkl}$  de  $Au_{Np}$ [58].

A la literatura trobem diversos exemples de nanopartícules d'or sintetitzades i estabilitzades per gels de sílice, ordenats o amorfs.<sup>125</sup> Els grups silanol presents a la superfície dels forats de la matriu sovint participen en la reducció dels ions tetracloroaurat per formar les nanopartícules. Quan el gel de sílice és amorf, la mida de les nanopartícules es poden controlar mitjançant l'addició de molècules d'alquilamina. En canvi, quan s'empren gels de sílice ordenats, no es necessària aquesta addició, a més aquests materials han mostrat una major activitat catalítica. Cap exemple de gel de sílice fluorat com estabilitzant de nanopartícules metàl·liques es troba descrit a la literatura, es per aquest motiu, que vam voler assajar un últim cas de nanopartícules d'or estabilitzades pel nostre material híbrid orgànic-inorgànic altament fluorat **41**. Es va addicionar el hidru de bor i sodi sobre una dispersió que contenia el material híbrid i l'àcid tetracloroàuric en etanol, a mesura que s'anava reduint l'or la solució anava canviant de color. Després de deixar-ho agitant tota la nit a temperatura ambient, es va evaporar el dissolvent i el material es va rentar. El sòlid resultant es va examinar al TEM, en el qual es va poder observar la presència de nanopartícules disperses en el material híbrid, però també es va observar una part important d'or no estabilitzat (figura 49).

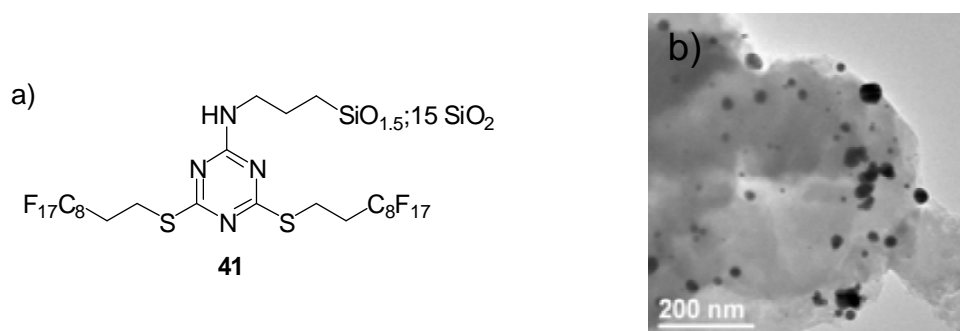


Figura 49. a) Estabilitzant i b)  $Au_{Np}$  estabilitzades per **41**.

<sup>125</sup> Kumar, R.; Ghosh, A.; Patra, C. R.; Mukherjee, P.; Sastry, M. *Gold Nanoparticles Formed within Ordered Mesoporous Silica and on Amorphous Silica*. In *Nanotechnology in Catalysis*; Zhou, B.; Hermans, S.; Somarjai, G. A., Ed.; Springer: New York, **2004**; pàg. 111.

Així doncs, podem concloure que amb els estabilitzants **7** i **41** s'han observat nanopartícules d'or, no obstant les mostres no han resultat ser homogènies, observant-se també la presència d'or metàl·lic. En canvi, quan s'ha usat el tiol **58** s'han observat nanopartícules petites en forma de monocapa ordenades uniformement, sense observar-se metall aglomerat.

### 3.1.5.1 Estudi de l'activitat catalítica de Au<sub>Np</sub>[58] en reaccions d'oxidació

El desenvolupament de sistemes catalítics per a l'oxidació d'alcohols és objecte de gran importància des d'un punt de vista econòmic i del medi ambient. Recentment, s'està prestant especial atenció a processos catalítics basats en la utilització d'oxigen com a oxidant, produint-se aigua com a subproducte.<sup>126</sup> Aquesta aproximació ha proporcionat significants avantatges sobre els mètodes clàssics basats en òxids metàl·lics que generen residus metàl·lics. En aquest context, la utilització de nanopartícules d'or com a catalitzadors juga un prometedori paper.<sup>127</sup>

Com ja s'ha demostrat anteriorment, les nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per compostos altament fluorats i immobilitzades en un gel de sílice fluorat gràcies a les interaccions fluor-fluor, s'han usat amb èxit en reaccions de formació d'enllaços C-C. La facilitat amb que s'han preparat aquests materials, combinat amb l'eficiència i la capacitat de reciclatge que han mostrat en les aplicacions de catàlisi fa d'aquest tipus de material una alternativa simple a un gran nombre de precatalitzadors de pal·ladi heterogenis. Així doncs, ens van proposar estendre aquesta metodologia a altres

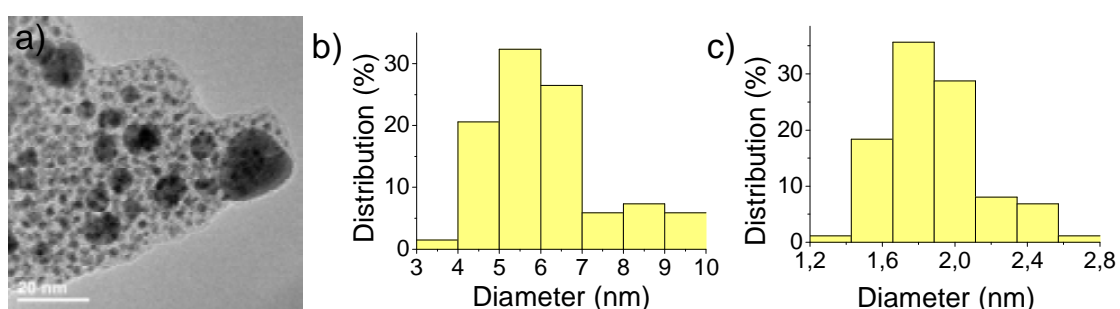
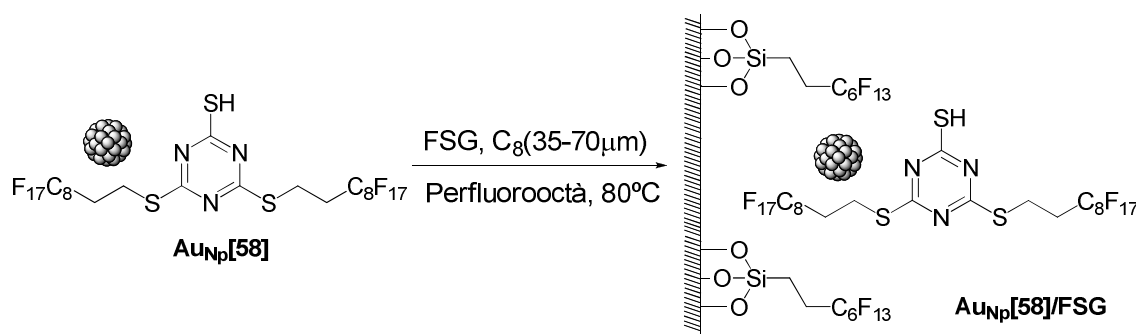
<sup>126</sup> (a) Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Today* **2000**, *57*, 127. (b) Mallat, T.; Baiker, A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037. (c) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896. (d) Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Dijkstra, A. *Catal. Today* **2000**, *57*, 157. (e) Zhan, B.-Z.; Thompson, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2917. (f) Karimi, B.; Abedi, S.; Clark, J. H.; Budarin, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4776. (g) Kantam, M. L.; Pal, U.; Sreedhar, B.; Bhargava, S.; Iwasawa, Y.; Tada, M.; Choudary, B. M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1225. (h) Kantam, M. L.; Yadav, J.; Laha, S.; Sreedhar, B.; Bhargava, S. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2575. (i) Jamwal, N.; Gupta, M.; Paul, S. *Green. Chem.* **2008**, *10*, 999. (j) Yang, G.; Zhu, W.; Zhang, P.; Xue, H.; Wang, W.; Tian, J.; Song, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 542. (k) Jiang, B.; Feng, Y.; Ison, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14462. (l) Alamsetti, S. K.; Mannam, S.; Mutupandi, P.; Sekar, G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1086.

<sup>127</sup> Articles de revisió sobre la utilització de nanopartícules d'or en catàlisi: (a) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293. (b) Ishida, T.; Haruta, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7154. (c) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096. (d) Lucchesi, C.; Inasaki, T.; Miyamura, H.; Matsubara, R.; Kobayashia, S. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1996. (e) Su, F.-Z.; Chen, M.; Wang, L.-C.; Huang, X.-S.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1027. (f) Klitgaard, S. K.; DeLa Riva, A. T.; Helverg, S.; Werchmeister, R. M.; Christensen, C. H. *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 213. (g) Abad, A.; Corma, A.; García, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 212. (h) Ishida, T.; Nagaoka, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456. (i) Su, F.-Z.; Liu, Y.-M.; Wang, L.-C.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 334. (j) Haider, P.; Kimmerle, B.; Krumeich, F.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 169. (k) Wang, X.; Kawanami, H.; Dapurkar, S. E.; Venkataramanan, N. S.; Chatterjee, M.; Yokoyama, T.; Ikushima, Y. *Appl. Catal. A* **2008**, *349*, 86. (l) Wang, L.-C.; He, L.; Liu, Q.; Liu, Y.-M.; Chen, M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Appl. Catal. A* **2008**, *344*, 150. (m) Kim, S.; Bae, S. W.; Lee, J. S.; Park, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1461.

metalls de transició. Ens vam proposar la immobilització de nanopartícules d'or estabilitzades per compostos altament fluorats en un gel de sílice fluorat per tal d'usar el material posteriorment en oxidacions d'alcohols.

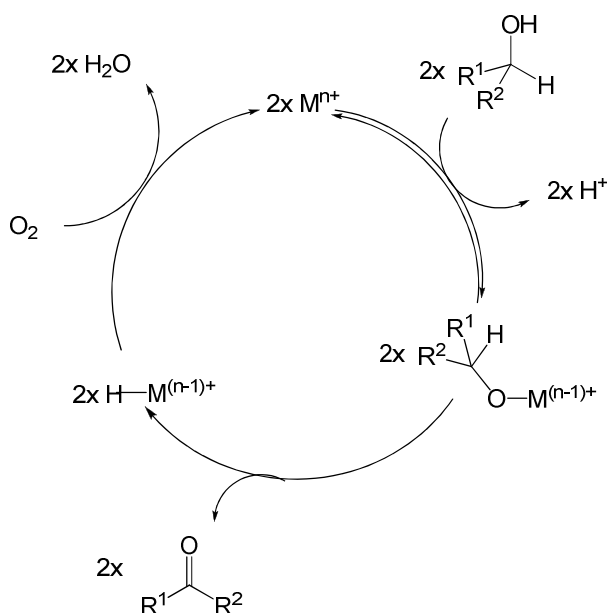
Aquesta part de la Tesi s'ha realitzat durant la meua estada a Roma al laboratori del Prof. Sandro Cacchi de la *Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'*, s'ha treballat conjuntament amb el Dr. Alessandro Prastaro.

Seguint amb el mateix protocol emprat en l'estabilització de les nanopartícules de pal·ladi, es va procedir a immobilitzar les nanopartícules d'or (esquema 76). Es va dissoldre 0.010 g de **Au<sub>Np</sub>[58]** en 10 mL de perfluorooctà durant 3 h, a continuació es van afegir 0.50 g de gel de sílice fluorat (FSG; C<sub>8</sub>; 35-70 μm), es va deixar agitant una hora més i finalment es va evaporar el dissolvent donat lloc a un sòlid gris. El nou material, **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG**, es va examinar al microscopi on es van observar dues distribucions de nanopartícules disperses en el gel de sílice amb un diàmetre de  $1.9 \pm 0.3$  nm (majoritària) i  $6 \pm 2$  nm (figura 50).



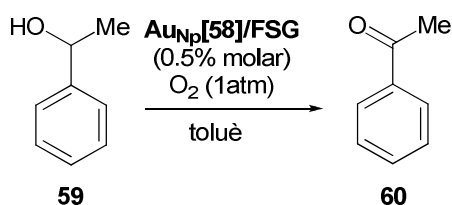
L'activitat catalítica del nou material es va estudiar en l'oxidació del feniletanol **53**. A la taula 36 es mostra l'efecte de la base, del solvent i la quantitat de catalitzador. Tot i que el mecanisme de les oxidacions aeròbiques d'alcohols amb or no es coneix

exactament, Corma i col·laboradors<sup>128</sup> proposen un mecanisme, alguns dels passos del qual no estan àmpliament documentats. A l'esquema 77 es mostra el mecanisme que proposen, el qual s'inicia amb la coordinació de l'alcohol al catalitzador per donar lloc a un M-alcòxid que està en equilibri amb l'alcohol lliure, la base afavoreix la formació de l'alcòxid. Aquest M-alcòxid mitjançant la formació d'un  $\beta$ -hidrur allibera el producte carbonílic. Cal dir però, que aquest tipus de reacció no es freqüent quan es treballa amb or i menys quan es tracta de nanopartícules d'or. Finalment, l'hidrur metàl·lic s'oxida amb  $O_2$  per recuperar el catalitzador. Per la seva part, Okumara i col·laboradors,<sup>129</sup> fan un estudi teòric de la interacció entre les nanopartícules d'or i l'oxigen en l'oxidació del monòxid de carboni, on l'intermedi més estable és el  $Au_{Np} \leftarrow O=O$ . Tot i que ambdós mecanismes són diferents, és possible que comparteixin algun intermedi.



**Esquema 77.** Mecanisme proposat per l'oxidació d'alcohols amb  $Au_{Np}$ .

Les reaccions (esquema 78) es van portar a terme en un multireactor amb agitació orbital (figura 51) amb la part superior del reactor proveïda d'un globus d'oxigen.



**Esquema 78.** Oxidació del 1-feniletanol catalitzada per  $Au_{Np}[58]/FSG$ .

<sup>128</sup> Abad, A.; Corma, A.; García, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 212.

<sup>129</sup> Okumara, M.; Kitagawa, Y.; Haruta, M.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 163.



**Figura 51.** Multireactor amb agitació orbital usat en les reaccions d'oxidació d'alcohols.

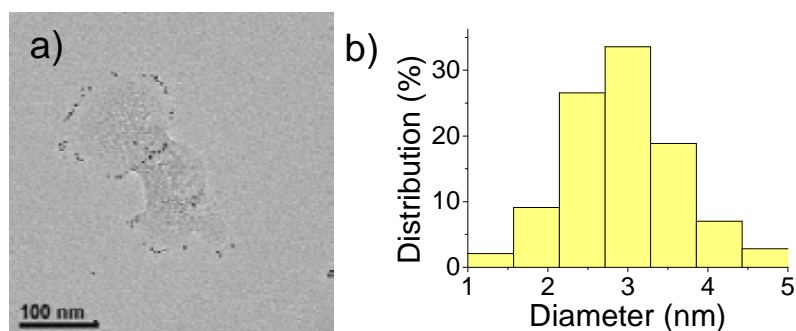
Com es pot observar a la taula 36, només va tenir lloc l'oxidació del feniletanol per donar lloc a l'acetofenona quan es va usar com a base  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  en el si de toluè (entrada 7). Com era d'esperar, quan es va augmentar la quantitat d'or, la velocitat de la reacció va ser superior (entrades 8 i 9). El catalitzador es va intentar recuperar i reciclar, però en cap cas es van obtenir bons resultats en el cicle posterior.

Entrada	Catalitzador	% molar Au	Temps (h)	T (°C)	Base	Dissolvent	Rdt.% <sup>a</sup>
1					NaOH	MeOH	traces
2					NaOH	H <sub>2</sub> O	traces
3					K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MeOH	traces
4	<b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	0.5	48	100	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MeOH	traces
5					Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	traces
6					Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluè	traces
7					NaO <sup>t</sup> Bu	toluè	89
8	<b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	1	23	100	NaO <sup>t</sup> Bu	toluè	85
9	<b>Au<sub>Np</sub>[58]/FSG</b>	1.5	20	100	NaO <sup>t</sup> Bu	toluè	89

**Taula 36.** Optimització de les condicions de reacció. <sup>a</sup> Determinat per HPLC utilitzant bifenil com a patró intern.

El fet que les nanopartícules no estiguessin gaire disperses, ens va fer pensar que podia influir i per aquest motiu vam voler preparar un nou lot, seguint el mateix procediment, però afegint-hi una quantitat doble de gel de sílice (1 g per 0.010 g de **Au<sub>Np</sub>[58]** en comptes de 0.5 emprat per **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG**). Quan aquest material **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG(2)** es va examinar al microscopi, es van observar nanopartícules esfèriques ben definides disperses en la matriu de sílice amb un diàmetre mig de  $2.9 \pm 0.7$  nm (figura 52).





**Figura 52.** a) Imatge TEM i b) histogrames de  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$ .

Amb les millors condicions obtingudes per  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}$ , es va dur a terme l'oxidació del feniletanol amb  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$ , reduint-se considerablement el temps de reacció (taula 37, entrada 2). Quan es va augmentar la pressió d'oxigen a 5 atm (entrada 3), en una hora es va arribar al 90% de rendiment. Es va dur a terme la reacció sense globus d'oxigen, es a dir en aire, sense catalitzador i sense dissolvent, per tal d'estudiar la influència d'aquests paràmetres. No es va observar producte d'oxidació quan la reacció es va realitzar en absència d'oxigen (entrada 4), en canvi, si que es va observar el producte encara que amb un rendiment molt inferior, quan la reacció es va portar a terme amb oxigen però en absència de catalitzador (entrada 5). També va ser possible l'oxidació sense dissolvent, la qual va finalitzar en 24 h amb un 0.2% molar de  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$  a 120 °C (entrada 6).

Entrada	Catalitzador	% molar Au	Temps (h)	T (°C)	Rdt.% <sup>a</sup>
1	$\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}$	0.5	48	100	89
2	$\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$	0.5	5	100	80
3	$\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$	0.5	1	100	90
4	$\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$	0.5	5	100	0
5	-	0.5	48	100	45
6	$\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$	0.2	24	120	98

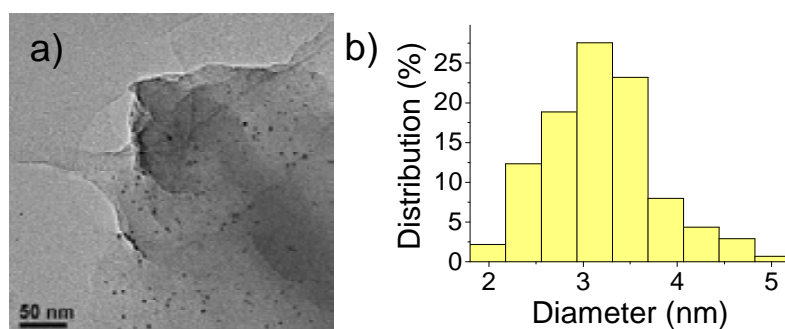
**Taula 37.** Oxidació del feniletanol en absència de catalitzador, globus d'oxigen i dissolvent. <sup>a</sup> Determinat per HPLC utilitzant bifeníl com a patró intern. <sup>b</sup> Amb 5 atm. d'O<sub>2</sub>. <sup>c</sup> En absència de globus d'oxigen, atmosfera d'aire. <sup>d</sup> En absència de catalitzador. <sup>e</sup> Sense dissolvent.

Donats els resultats obtinguts, es van realitzar estudis de reciclatge. Es va dur a terme l'oxidació del feniletanol usant un 0.5% molar de  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}(2)$ , passades 5 h s'havia consumit el feniletanol, es va decantar la solució i es va rentar el material. El catalitzador es va poder recuperar i reutilitzar 7 cicles, no va ser fins al vuitè cicle que es va observar una disminució del rendiment (taula 38).

Cicle	Rdt. % <sup>a</sup>	Cicle	Rdt. % <sup>a</sup>
1	80	5	83
2	85	6	83
3	82	7	79
4	80	8	60

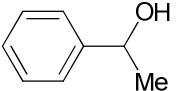
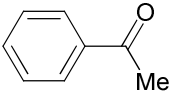
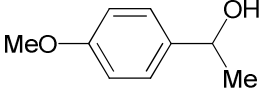
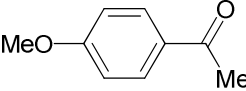
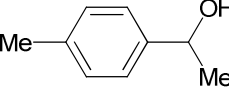
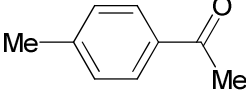
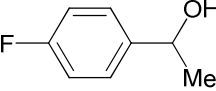
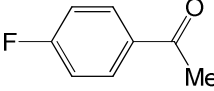
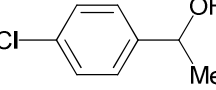
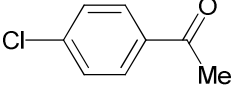
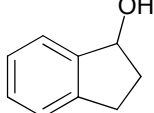
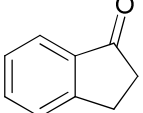
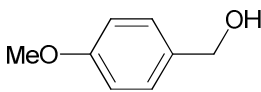
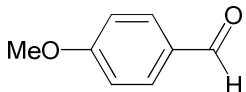
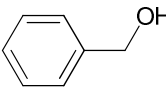
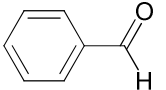
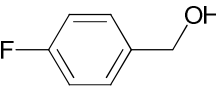
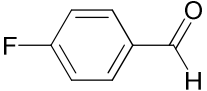
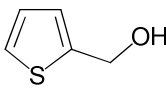
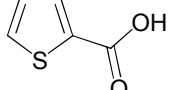
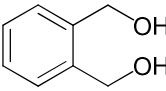
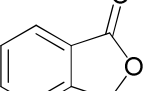
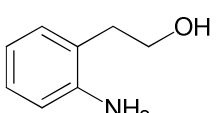
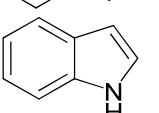
**Taula 38.** Estudis de reciclatge. <sup>a</sup> Determinat per HPLC utilitzant bifenil com a patró intern.

El material recuperat després de 8 cicles es va examinar per TEM, observant-se la presència de nanopartícules de  $3.2 \pm 0.6$  nm (figura 53). Quan l'oxidació del feniletanol es va catalitzar amb el material **Au<sub>Np</sub>[58]** immobilitzat en gel de sílice no fluorat, l'acetofenona es va obtenir amb un 86% de rendiment, no obstant, es va observar una pèrdua considerable de l'activitat en el segon cicle, amb un 23% de rendiment del producte d'oxidació, per tant, sembla que les interaccions fluor-fluor són crucials per la integritat del catalitzador



**Figura 53.** a) Imatge TEM i b) histograma del material **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG(2)** recuperat després de 8 cicles.

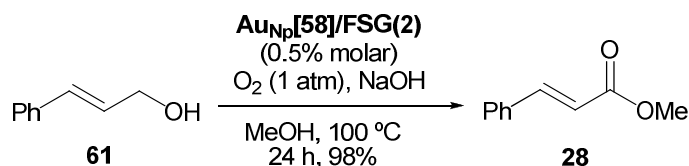
Usant les condicions optimitzades (**Au<sub>Np</sub>[58]/FSG(2)**, NaO<sup>t</sup>Bu, toluè, 100 °C, globus d'O<sub>2</sub>), es va estendre la metodologia a l'oxidació d'altres alcohols benzílics i alifàtics (taula 39). Diversos alcohols secundaris amb anells aromàtics neutres, rics i pobres en electrons es van convertir en les corresponents cetones amb excel·lents rendiments. Tres alcohols benzílics primaris s'han oxidat als corresponents aldehids, en canvi, l'oxidació del 2-(hidroximetil)tiofè no es va aturar a l'aldehid sinó que es va oxidar fins al corresponent àcid (entrada 10). Així mateix, s'han dut a terme processos d'oxidació seguits d'una ciclació. Aquestes reaccions en cadena han estat aplicades en la síntesi de la ftalida i del indol (entrades 11 i 12).

Entrada	Substrat	Producte	Temps (h)	Rdt.% <sup>a</sup>
1			5	80
2			2	76
3			4	81
4			3	84
5			7	89
6			8	89
7			4	90
8			8	92
9			7	78
10			16	72
11			10	70
12			10	93

**Taula 39.** Oxidació d'alcohols catalitzada per **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG(2)**. <sup>a</sup> Determinat per HPLC utilitzant bifenil com a patró intern.

A l'entrada 11, trobem un exemple d'oxidació d'un alcohol i posterior formació d'un èster. Aquesta metodologia de preparació d'èsters a partir d'alcohols mitjançant un únic pas de reacció representa una alternativa atractiva als mètodes d'esterificació tradicionals, basats en processos de dos passos, on el primer correspon a la preparació dels àcids carboxílics o els derivats dels àcids carboxílics. A la literatura són escassos els exemples d'esterificació oxidativa d'alcohols emprant oxigen

molecular com a oxidant.<sup>130</sup> En el procés d'esterificació el mecanisme proposat s'inicia amb l'oxidació de l'alcohol per donar el corresponent aldehyd (pas determinant de la reacció). Seguidament, l'aldehyd forma un hemiacetal amb l'alcohol, el qual s'oxida per donar lloc al corresponent èster. Després de diferents experiments d'oxidació de l'alcohol cinamílic es va aïllar el cinamat de metil amb un 98% de rendiment (esquema 79), usant NaOH com a base en el si de metanol.



**Esquema 79.** Esterificació oxidativa de l'alcohol **61**.

Com a resum d'aquest apartat podem concloure que les nanopartícules d'or estabilitzades per compostos altament fluorats i immobilitzades en gel de sílice fluorat mitjançant interaccions F-F, s'han usat com a catalitzadors reutilitzables en l'oxidació d'alcohols primaris i secundaris en presència d'oxigen. També, han mostrat activitat en l'esterificació oxidativa d'alcohols. Dels alcohols primaris assajats, només els alcohols benzílics primaris s'han pogut oxidar amb èxit als corresponents aldehyds, evitant la sobre oxidació fins a l'àcid.

Els resultats esmentats en aquest apartat han donat lloc a la següent publicació:

Perfluoro Tagged Gold Nanoparticles Immobilized on fluorous Silica Gel. A Reusable Catalyst for the Benign Oxidation and Oxidative Esterification of Alcohols.

Roberta Bernini, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Sandra Niembro, Alessandro Prastaro, Alexandr Shafir i Adelina Vallribera.

*ChemSusChem* **2009**, 2, 1036.

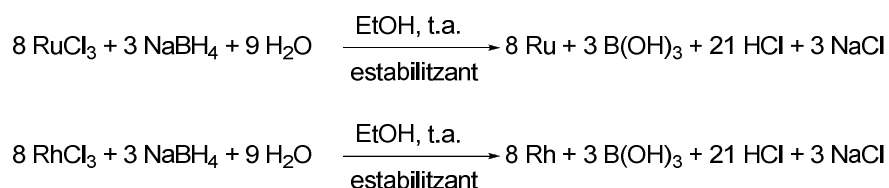
<sup>130</sup> (a) Hayashi, T.; Inagaki, T.; Itayama, N.; Baba, H. *Catal. Today* **2006**, 117, 210. (b) Nielsen, I. S.; Taarning, E.; Egeblad, K.; Madsen, R.; Christensen, C. H. *Catal. Lett.* **2007**, 116, 35. (c) Marsden, C.; Taarning, E.; Hansen, D.; Johansen, L.; Klitgaard, S. K.; Egeblad, K.; Christensen, C. H. *Green Chem.* **2008**, 10, 168. (d) Su, F.-Z.; Ni, J.; Sun, H.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7131. (e) Kim, S.; Bae, S. W.; Lee, J. S.; Park, J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 1461. (f) Oliveira, R. L.; Kiyohara, P. K.; Rossi, L. M. *Green Chem.* **2009**, 11, 1366.

### 3.1.6 Nanopartícules de Ru(0) i Rh(0) estabilitzades per compostos altament fluorats

Com ja s'ha esmentat, la principal aplicació de les nanopartícules de ruteni i rodi com a catalitzadors és en el camp de les hidrogenacions,<sup>131</sup> tant de dobles enllaços com d'altres grups reduïbles (carbonils, grups nitro). Les dues rutes sintètiques més emprades depenent de la naturalesa del precursor són: i) reduccions de les corresponents sals metàl·liques (normalment  $\text{RhCl}_3$  i  $\text{RuCl}_3$ ) per agents reductors com són alcohols o borohidruir de sodi i ii) descomposició d'un precursor organometàl·lic. L'aproximació organometàl·lica per a la preparació de nanopartícules de Ru i Rh desenvolupat per Chaudret i col·laboradors,<sup>132</sup> consisteix en la hidrogenació de lligands olefínics d'un compost organometàl·lic,  $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  o  $\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$  utilitzant hidrogen com a reductor.

Pel que fa a les nanopartícules d'aquets metalls estabilitzades per compostos altament fluorats, trobem un exemple on a partir de la descomposició tèrmica del precursor  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  es disposen nanopartícules sobre un polímer perfluorat Nafion®, per constituir un elèctrode per estudis de reducció electroquímica de l'oxigen.<sup>133</sup> Per altra banda, en el nostre grup d'investigació, la Dra. Mar Tristany va demostrar que alguns compostos altament fluorats podien estabilitzar nanopartícules de Ru(0) de 3 nm de diàmetre amb un empaquetament hexagonal, via hidrogenació usant  $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  com a precursor.<sup>134</sup>

Es van assajar com a possibles estabilitzants de nanopartícules de Ru i Rh el compost fluorat **7** (figura 16) i el material híbrid **41** (esquema 53). Al igual que s'ha anat fent al llarg d'aquesta Tesi la preparació del material nanocomposat es va dur a terme via reducció d'una sal metàl·lica,  $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  com a precursors de Ru(0) i Rh(0) respectivament (esquema 80).



**Esquema 80.** Reducció de les sals metàl·liques de Ru i Rh.

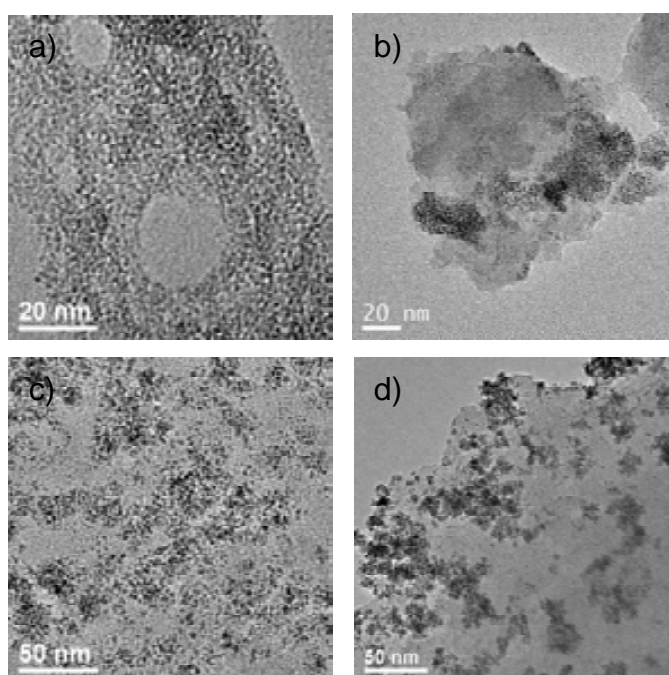
<sup>131</sup> Rocoux, A.; Nowicki, A.; Philippot, K. *Rhodium and Ruthenium Nanoparticles in Catalysis*. In *Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pag 349.

<sup>132</sup> Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019.

<sup>133</sup> Solorza-Feria, O.; Durón, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 451.

<sup>134</sup> Tristany, M.; Chaudet, B.; Dieudonné, P.; Guari, Y.; Lecante, P.; Matsura, V.; Moreno-Mañas, M.; Philippot, K.; Pleixats, R. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2008.

Per preparar les nanopartícules de ruteni, sobre una suspensió que conté l'estabilitzant en EtOH s'hi afegeix el  $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  en una petita quantitat d'aigua, a continuació s'addiciona lentament el  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  en un període d'una hora. La dissolució inicial era de color marró fosc i amb l'addició del reductor es va enfosquir fins a negre. Es va deixar tota la nit agitant a temperatura ambient, es va centrifugar i es va rentar amb MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$  i acetona. Les nanopartícules de Rh es van preparar seguint la mateixa metodologia usant com a precursor metàl·lic el  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . En aquest cas la solució va passar de color vermell a negre. Es van preparar 4 lots (taula 40) que es van estudiar per TEM, i en tots ells es va observar la presència de nanopartícules (figura 54). Aquestes van resultar ser molt petites i estaven aglomerades entre elles, fet que ha dificultat la mesura del diàmetre de la manera habitual.



**Figura 54.** Imatges TEM a)  $\text{Ru}_{\text{Np}}[7]$ , b)  $\text{Ru}_{\text{Np}}[41]$ , c)  $\text{Rh}_{\text{Np}}[7]$  i d)  $\text{Rh}_{\text{Np}}[41]$ .

Lot	Estabilitzant (mg)	$\text{MCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^a$ (mg)	Relació molar M:E	$\text{Ø}$ (nm)	%M
1	<b>7</b> (100)	$\text{RuCl}_3$ (17)	1	< 2	4.73 <sup>b</sup>
2	<b>7</b> (100)	$\text{RhCl}_3$ (17)	1	< 2	2.41
3	<b>41</b> (100)	$\text{RuCl}_3$ (11)	1	< 1	2.04
4	<b>41</b> (100)	$\text{RhCl}_3$ (12)	1	< 3	1.51 <sup>b</sup>

**Taula 40.** Nanopartícules de Ru(0) i Rh(0) estabilitzades pels compostos **7** i **41**.<sup>a</sup>

$\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>b</sup> Quan es varen realitzar els anàlisis de metall, va restar un residu negre insoluble.

Mitjançant la difracció d'electrons s'ha comprovat que el Rh(0) es troba en estat cristal·lí amb un empaquetament cúbic compacte (figura 55).

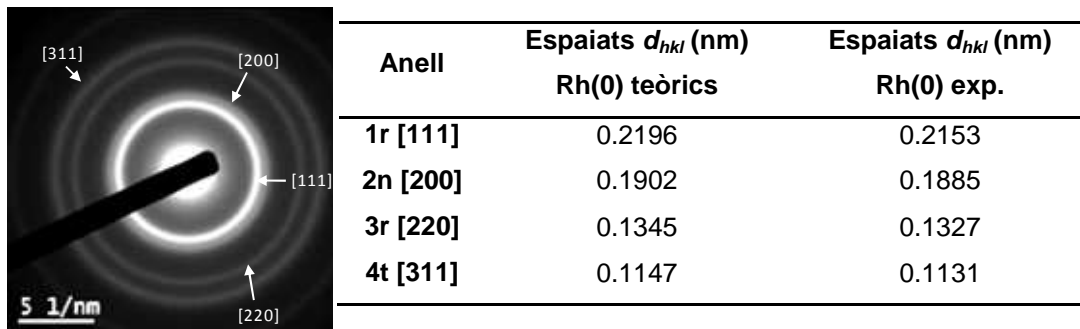


Figura 55. Difracció d'electrons i taula d'espaiats  $d_{hkl}$  de  $\text{Ru}_{\text{Np}}$ [41].

Pel que fa a les nanopartícules de Ru, tot i irradiar diferents zones de la mostra no s'ha pogut obtenir la difracció d'electrons. No obstant, el microanàlisi de raigs-X EDS (*energy dispersive spectroscopy*) incorporat en el mateix microscopi mostra la presència de ruteni tot i no poder establir l'estat d'oxidació ni la cel·la cristal·lina del metall (figura 56a).

Pel tal de confirmar la presència de nanopartícules de ruteni, es van enregistrar imatges de camp fosc (*dark field*) en les quals les partícules cristal·lines es veuen brillants, mentre que les parts transparents de la mostra queden fosques. Aquest tipus de microscòpia utilitza un feix de llum molt intens concentrat sobre la mostra, quan aquest feix interacciona sobre una partícula cristal·lina es dispersa (figura 56c).

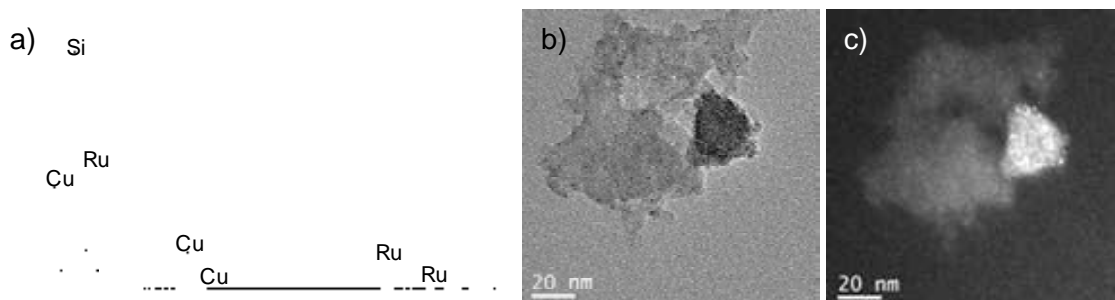
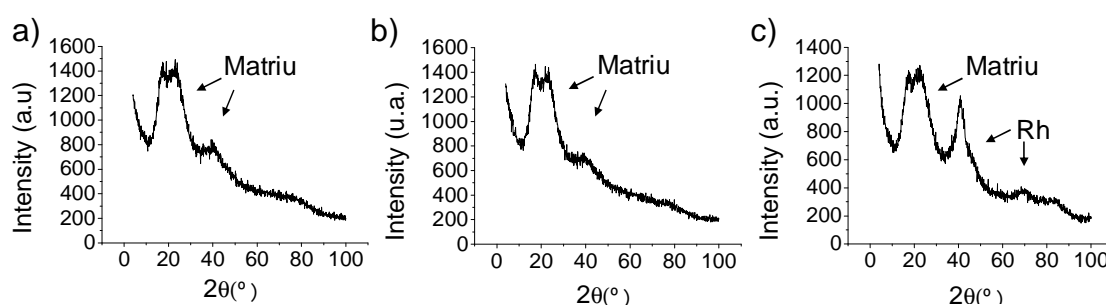


Figura 56. Imatges a) EDS, b) TEM i c) microscòpia de camp fosc de  $\text{Ru}_{\text{Np}}$ [41]. La presència del coure en el EDS és degut a que la mostra es diposita en una reixeta de coure.

Un mètode complementari o alternatiu per a la determinació de l'estructura cristal·lina del metall i, en certa manera la mida de les nanopartícules és la difracció de raig-X en pols. Aquesta tècnica permet conèixer el grau de cristal·linitat del material i, si és cristal·lí, quin tipus d'organització presenta. En aquest cas, de l'estudi dels pics de difracció es poden determinar els paràmetres de cel·la i és útil, en el cas de les

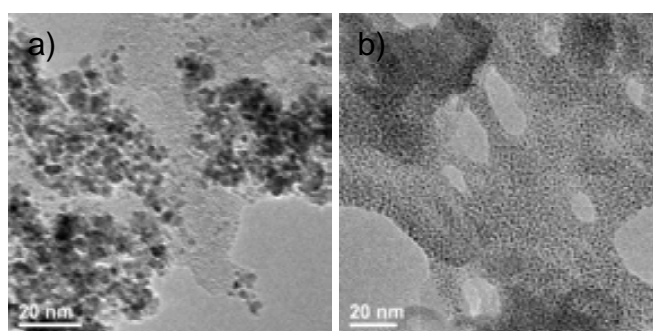
nanopartícules, per identificar l'estat d'oxidació del metall segons els paràmetres mètrics de la cel·la que presenti.

A la figura 57 es mostren els difractograms p-XRD de l'estabilitzant, i de les nanopartícules de rodi i ruteni. Mentre al difractograma de la mostra **Ru<sub>Np</sub>[41]** (imatge b) només s'observen les senyals corresponents a la matriu, en la mostra de rodi (imatge c), podem observar un pic molt intens a  $2\theta = 40.8^\circ$  que correspon al pic  $d_{hkl}$  [111] del *pattern* del Rh(0) *fcc*. D'aquesta manera, la informació obtinguda per la p-XRD va ser la mateixa que quan vam intentar enregistrar la difracció d'electrons.



**Figura 57.** Difractograma p-XRD de a) l'estabilitzant **41**, b) **Ru<sub>Np</sub>[41]** i c) **Rh<sub>Np</sub>[41]**.

Durant l'estada realitzada al grup del Prof. Sandro Cacchi, només es van poder realitzar estudis preliminars d'oxidació d'alcohols amb les nanopartícules de rodi i de ruteni estabilitzades per **7** adsorbides en el gel de sílice fluorat (**Ru<sub>Np</sub>[7]/FSG**), així com per les nanopartícules estabilitzades per **41**. La immobilització de les nanopartícules de ruteni i rodi estabilitzades per **7** es va fer seguint la metodologia anteriorment explicada pel Pd i l'Au. Quan els sòlids obtinguts es van observar al TEM, es va observar la presència de nanopartícules (figura 58).



**Figura 58.** Imatges TEM de a) **Rh<sub>Np</sub>[7]/FSG** i b) **Ru<sub>Np</sub>[7]/FSG**.

En els assajos de les oxidacions del 1-feniletanol i del 2-(2-aminofenil)etanol amb oxigen, l'ús dels materials immobilitzats **Rh<sub>Np</sub>[7]/FSG** i **Ru<sub>Np</sub>[7]/FSG**, no va donar lloc a la formació dels productes d'oxidació ni quan es va emprar les nanopartícules de ruteni ni les de rodi. En canvi, amb les nanopartícules estabilitzades pel material híbrid



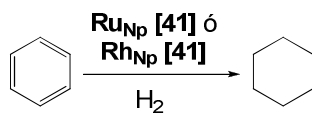
**Ru<sub>Np</sub>[41]** i **Rh<sub>Np</sub>[41]** es van observar els productes desitjats amb els dos metalls. Per culpa de la manca de temps, no es va arribar a optimitzar i determinar els rendiments, obrint una nova via d'investigació perquè algun altre membre del grup desenvolupi aquest projecte.

Per altra banda, la nostra participació en el projecte *Consolider Ingenio 2010*, ens ha donat la possibilitat de col·laborar amb els grups del Prof. Miguel Àngel Esteruelas de la *Universidad de Zaragoza* i del Prof. José Gimeno de la *Universidad de Oviedo*. A rel d'aquestes col·laboracions va ser necessària la preparació de més lots de materials (taula 41), que alhora ens va permetre confirmar la reproducibilitat de l'estabilització amb els nostres materials.

Lot	Estabilitzant mg	MCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (mg)	Relació molar M:E	Ø (nm)	%M
1	250	RuCl <sub>3</sub> (26)	1	< 1	2.93
2	250	RuCl <sub>3</sub> (26)	1	< 1	2.67
3	250	RuCl <sub>3</sub> (26)	1	< 1	2.69
4	250	RhCl <sub>3</sub> (30)	1	< 3	3.84
5	250	RhCl <sub>3</sub> (30)	1	< 3	3.33
6	250	RhCl <sub>3</sub> (30)	1	< 2	3.71

**Taula 41.** Nanopartícules de Ru(0) i Rh(0) estabilitzades pel material híbrid **41**. <sup>a</sup> RuCl<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

El grup del Prof. M. A. Esteruelas està estudiant reaccions d'hidrogenació de sistemes aromàtics catalitzades pels materials **Ru<sub>Np</sub>[41]** i **Rh<sub>Np</sub>[41]**. Els primers estudis realitzats d'hidrogenació de benzè (esquema 81) han demostrat que tant les nanopartícules de ruteni com de rodi han resultat ser actives. No obstant s'han obtinguts millors resultats quan la hidrogenació s'ha efectuat amb les nanopartícules de rodi, sembla que les nanopartícules de Ru necessiten un període d'inducció per portar a terme la hidrogenació.

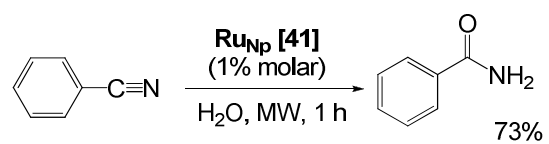


**Esquema 81.** Hidrogenació del benzè catalitzada per **Ru<sub>Np</sub>[41]** o **Rh<sub>Np</sub>[41]**.

Per la seva part, el grup del Prof. J. Gimeno ha realitzat proves d'hidratació de nitrils a elevada temperatura en medi aquós,<sup>135</sup> amb resultats negatius. No obstant, quan es va dur a terme la hidratació del benzonitril en aigua sota irradiació per microones es va obtenir la benzamida amb un 73% de rendiment (esquema 82). Aquest estudi s'esta

<sup>135</sup> Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6601.

desenvolupant actualment per tal d'optimitzar la metodologia i establir el rang de nitrils actius.

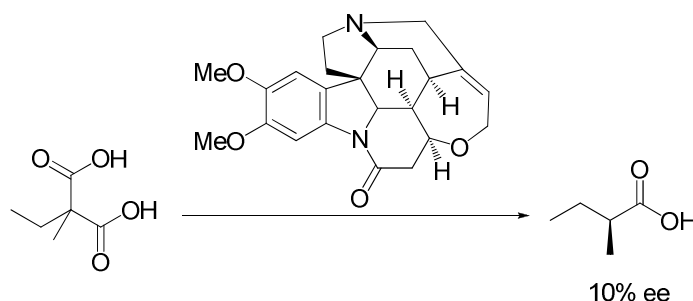


**Esquema 82.** Hidratació del benzonitril catalitzada per  $\text{Ru}_{\text{Np}}$ [41] sota irradiació per MW.

### 3.2 Nanopartícules metàl·liques com a suport d'oganocatalitzadors

Inspirats en la naturalesa, on les reaccions enantioselectives són realitzades de manera eficient pels enzims, els químics han desenvolupat mètodes per sintetitzar de manera enantioselectiva compostos quirals. Mentre el segle XX els catalitzadors metàl·lics eren els més emprats per dur a terme aquest tipus de reacció, els organocatalitzadors estan assolint un paper rellevant en el segle XXI.

L'organocatàlisi es defineix com l'acceleració de les reaccions químiques amb una quantitat subestequiomètrica d'un compost orgànic que no conté cap àtom metàl·lic.<sup>136</sup> Aquest tipus de reacció es coneix des del 1904 quan Marckwald va realitzar la descarboxilació de l'àcid malònic en presència de la brucina per donar l'àcid valèric amb un 10% d'ee. Aquesta reacció és el primer exemple de transformació organocatalítica enantioselectiva (esquema 83).

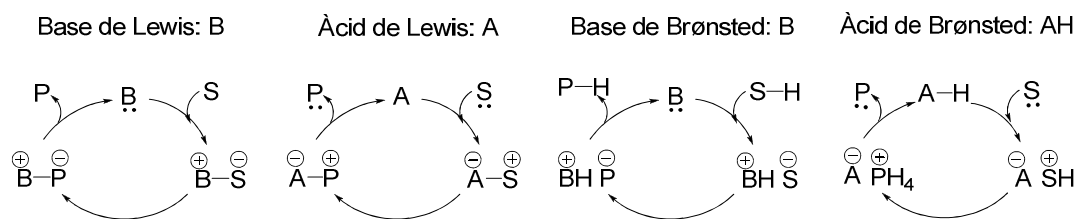


**Esquema 83.** Descarboxilació enantioselectiva de l'àcid malònic.

Tot i això, no ha estat fins aquesta última dècada que la utilització de molècules orgàniques com a catalitzadors s'ha erigit com un àrea important d'investigació. Aquest tipus de catalitzadors presenten diversos avantatges comparats amb els biocatalitzadors o els catalitzadors metàl·lics. En general, els compostos emprats com organocatalitzadors són molècules estables que permeten treballar en condicions aeròbiques i no anhidres.

Una manera interessant de classificar els organocatalitzadors és segons el mecanisme d'interacció amb el substrat. Des d'aquest punt de vista es diferencien 4 tipus principals d'organocatalitzadors: bases de Lewis, àcids de Lewis, bases de Brønsted o àcids de Brønsted (figura 59).<sup>137</sup> Aquesta classificació no contempla ni les reaccions radicalàries ni les electroquímiques, que no cal oblidar-les com a altres mecanismes possibles d'organocatàlisi.

<sup>136</sup> (a) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726. (b) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138. (c) List, B. *Chem. Commun.* **2006**, 819. (d) Guillena, G.; Ramón, D. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1465. (e) Pellissier, H. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9267.  
<sup>137</sup> Seayad, J.; List, B. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719.



**Figura 59.** Mecanismes d'actuació de diferents organocatalitzadors.

Els organocatalitzadors més usats a la literatura, sobretot en catàlisi asimètrica, són amines així com els seus derivats com sals d'amoni o imines. Altres compostos amb altres donadors com O, P o S també han donat molt bons resultats en determinats processos.

Una de les contribucions més destacades del nostre grup d'investigació en aquest camp consisteix en la utilització de les fosfines com a organocatalitzadors de reaccions de Michael de compostos  $\beta$ -dicarbonílics i reaccions d'addició d'aza-Michael amb compostos amb nitrogen de baixa densitat electrònica.<sup>138</sup>

### 3.2.1 Utilització dels alcaloides del gènere cincona com organocatalitzadors

Els alcaloides de la cincona representen una classe important d'organocatalitzadors ja que han estat emprats en un ampli ventall de reaccions importants en síntesi, proporcionant l'accés a productes quirals amb elevats excessos enantiomèrics. Aquests productes són importants degut a la seva procedència natural, són estables i es poden modificar fàcilment per diferents aplicacions catalítiques.

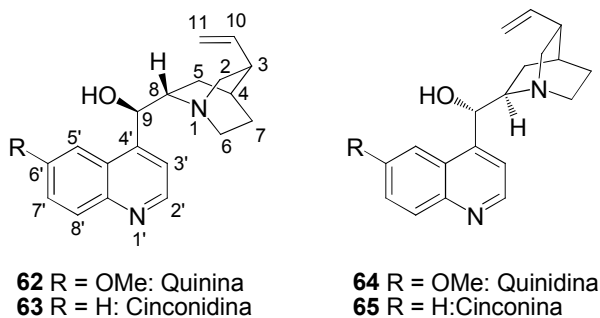
La cincona<sup>139</sup> o arbre de la quina és el nom de diverses espècies del gènere *Cinchona* (*Rubiceae*). Entre les espècies més conegudes estan la *c. calisaya*, la *c. lancifolia*, *c. officialis* i la *c. pubescens*.

La importància de la cincona va sorgir el S. XVII deguda a l'ús dels extractes de la seva escorça, on es troba l'alcaloide quinina (principi actiu), en el tractament de la malària. Des de fa diverses dècades la síntesi de compostos alternatius a la quinina ha anat desplaçant el interès per la quinina, no obstant aquest interès ha ressorgit a causa de la resistència que han desenvolupat els paràsits de la malària (*Plasmodium falciparum*) pels compostos alternatius.

<sup>138</sup> (a) Gimbert, C.; Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8598. (b) Gimbert, C.; Moreno-Mañas, M.; Pérez, E.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8305.

<sup>139</sup> Dewick, P. M. *Medicinal Natural Products: A biosynthetic Approach*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2001**.

Entre els diversos alcaloides que conté l'escorça de la cincona els més importants són la quinina **62**, la cinconidina **63**, la quinidina **64** i la cinconina **65** (figura 60). Els alcaloides de la cincona estan extensament usats en la indústria farmacèutica i química. La quinina com ja s'ha esmentat s'usa en tractaments contra la malària, mentre que la quinidina té propietats antiarítmiques. Una altra aplicació de la quinina és en l'elaboració de begudes refrescants.

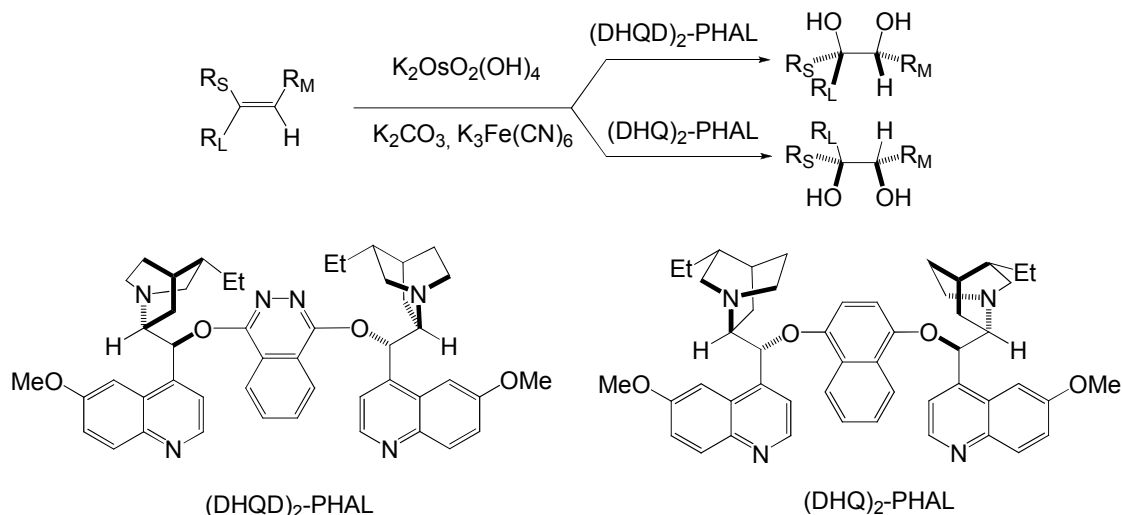


**Figura 60.** Estructura dels derivats de la quinina.

Per altra banda, els alcaloides de la cincona han resultat ser catalitzadors molt eficients en diverses àrees de síntesi asimètrica, com a bases quirals, catàlisis per transferència de fase i en reaccions organometàl·liques.<sup>140</sup> Una característica d'aquests compostos és que tot i que els parells quinina-quinidina (**62-64**) i cinconidina-cinconina (**63-65**) són diastereoisòmers (difereixen en la configuració dels carbonis quirals 8 i 9), s'anomenen pseudo-enantiòmers,<sup>141</sup> donat que sovint actuen com si fossin enantiòmers, és a dir, el producte de la reacció catalitzada per un alcaloide dóna un enantiòmer, mentre que l'alcaloide diastereomèric catalitza la formació de l'altre enantiòmer. Un exemple força conegut és la dihidroxilació de Sharpless (esquema 84), que consisteix en emprar dos lligands derivats d'alcaloides de la cincona diastereomèrics per obtenir els dos enantiòmers.

<sup>140</sup> Kacprzak, K.; Gawroński, J. *Synthesis* **2001**, 961.

<sup>141</sup> O'Donnell, M. J.; Delgado, F.; Pottorf, R. S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6347.



Esquema 84. Dihidroxilació de Sharpless

L'ancoratge covalent del catalitzador a un suport sòlid és una alternativa pràctica i prometedora a les reaccions homogènies donat que permet separar fàcilment el catalitzador i recuperar-lo, mantenint, en cert grau, l'avantatge de conèixer l'estructura del catalitzador. Tres són les estratègies principals per preparar els alcaloides de la cincona suportats: a través de l'ancoratge a un polímer orgànic insoluble, la immobilització a un suport inorgànic i l'ancoratge a un polímer orgànic soluble en el medi de reacció. Els alcaloides de la cincona es solen unir a suports sòlids mitjançant tres punts d'ancoratge, a través del vinil, del 9-OH (més comuns) i el nitrogen de la quinuclidina (figura 61).

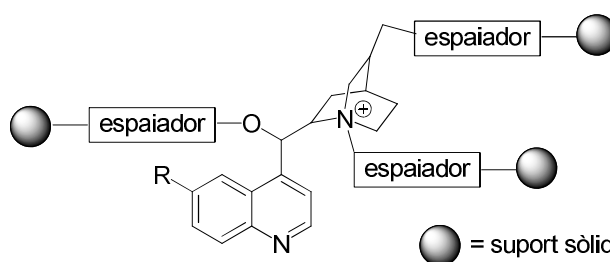
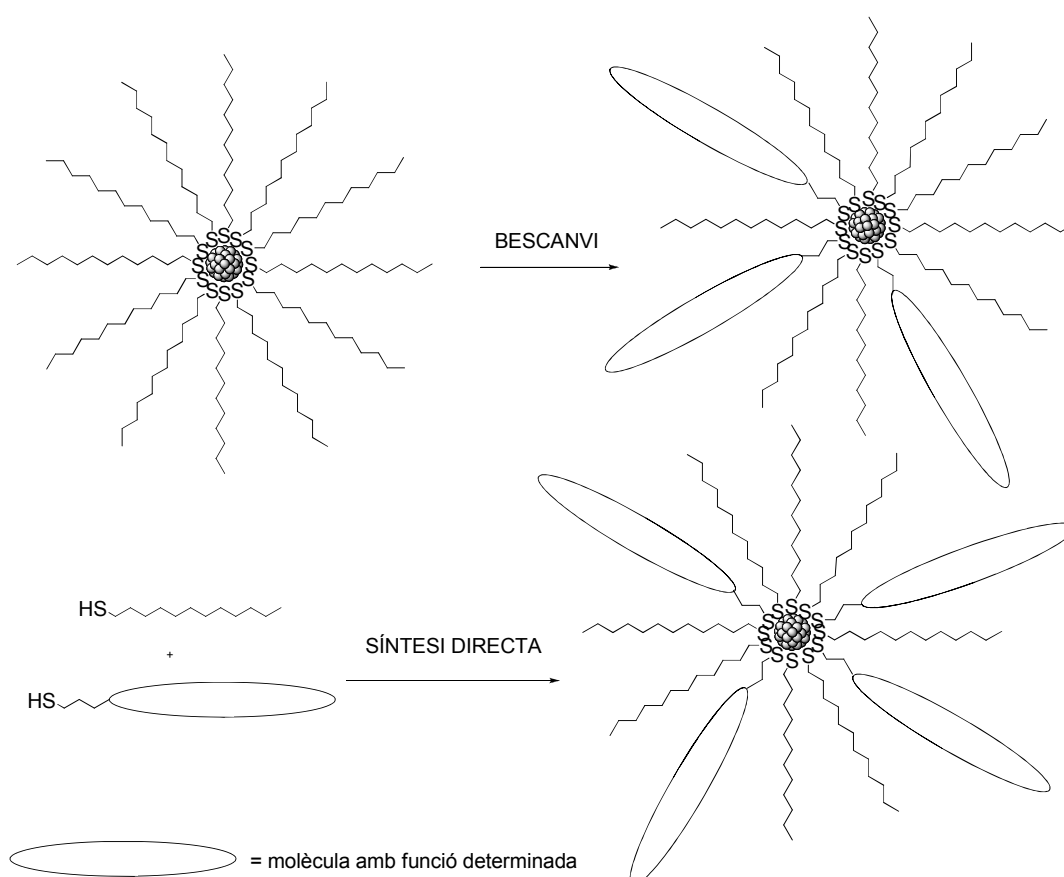


Figura 61. Punt d'ancoratge per als derivats de la cincona.

Quan s'empren polímers com a suports sòlids per immobilitzar els catalitzadors, sovint els materials obtinguts proporcionen activitat catalítica i selectivitat inferior que els corresponents sistemes homogènies a causa de la difícil accessibilitat dels reactius a les molècules de catalitzador. Una alternativa atractiva pel desenvolupament de nous catalitzadors suportats són les nanopartícules funcionalitzades amb catalitzadors. Aquests nous suports tenen l'avantatge respecte als polímers, que les molècules de catalitzador es troben localitzades a la superfície. A la literatura trobem alguns

exemples de nanopartícules metàl·liques com a suport d'organocatalitzadors,<sup>142</sup> on sovint s'empren nanopartícules magnètiques per tal de facilitar la separació. Malkov, Cooke, Kočovský i col·laboradors,<sup>142e</sup> immobilitzen l'organocatalitzador a la superfície de nanopartícules d'or, mitjançant el bescanvi d'una proporció limitada de lligands de dodecantiol dels col·loides descrits per Brust.<sup>143</sup> Durant el bescanvi de lligands, el nucli metàl·lic es manté inalterat, no obstant la proporció del nou lligand acostuma a ser més baixa com major és la mida del nou tiol que es vol introduir. Una variant a aquest mètode derivat del mètode de Brust ha estat descrita per Astruc i col·laboradors,<sup>144</sup> que consisteix en la síntesi directa usant una mescla de dodecantiol i de tiol funcionalitzat que volem introduir a la superfície com a estabilitzants (figura 62), aquest mètode però, no permet controlar el nucli metàl·lic.



**Figura 62.** Preparació de nanopartícules d'or com a suport sòlid mitjançant el mètode de bescanvi i de la síntesi directa.

<sup>142</sup> (a) Luo, S.; Zheng, X.; Cheg, J.-P. *Chem. Commun.* **2008**, 5719. (b) Schätz, A.; Grass, R. N.; Stark, W. J.; Reiser, O. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8262. (c) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2009**, 1837. (d) Glesson, O.; Tekoriute, R.; Gun'ko, Y. K.; Connon, S. T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5669. (e) Malkov, A. V.; Figlus, M.; Cooke, G.; Caldwell, S. T.; Rabani, G.; Prestly, M. R.; Kočovský, P. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1878.

<sup>143</sup> Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.

<sup>144</sup> Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2617.

### 3.2.2 Immobilització dels alcaloides del gènere cincona en nanopartícules d'or(0)

Tenint en compte la importància dels alcaloides de cincona com a organocatalitzadors d'una gran varietat de reaccions i donada l'experiència adquirida en la preparació de nanopartícules metàl·liques, vam iniciar un nou projecte basat en la immobilització d'un alcaloide de la cincona, la cinconina, en la superfície de nanopartícules d'or. El primer pas consistia en modificar la cinconina introduint un tiol de tal manera que es pogués coordinar a les nanopartícules d'or com es mostra a la figura 63.

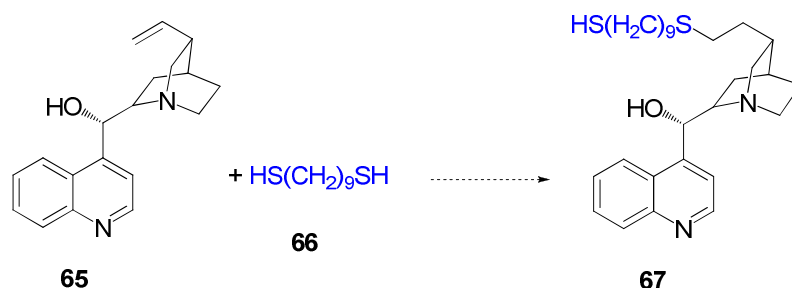
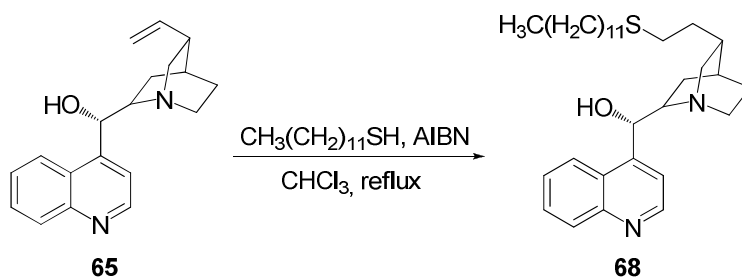


Figura 63. Modificació de la cinconina **65**.

Vam pensar en fer reaccionar la cincona amb el 1,9-nonanditiol **66**, de manera que un dels tiols s'addicionés al grup vinil de la cinconina i l'altre ens quedés lliure per quan volguéssim immobilitzar l'alcaloide a les nanopartícules. Calia anar amb molt de compte amb la reacció donat que **66** podia reaccionar amb dues molècules de cinconina. Abans de portar a terme la reacció amb el ditiol, aquesta es va realitzar amb el dodecantiol per tal d'optimitzar la reacció. Es van emprar les condicions descrites per Carloni i col·laboradors<sup>145</sup> que consisteixen en l'ús del  $\alpha,\alpha$ -azoisobutironitril (AIBN) com a iniciador radicalari (esquema 85). La reacció es va poder seguir per <sup>1</sup>H-RMN mitjançant l'observació del senyal corresponent al doble enllaç. Un cop la reacció va finalitzar, el producte es va aïllar mitjançant una columna amb gel de sílice a pressió emprant com a eluent una mescla CHCl<sub>3</sub>(38) - MeOH(1) - Et<sub>3</sub>N(1).

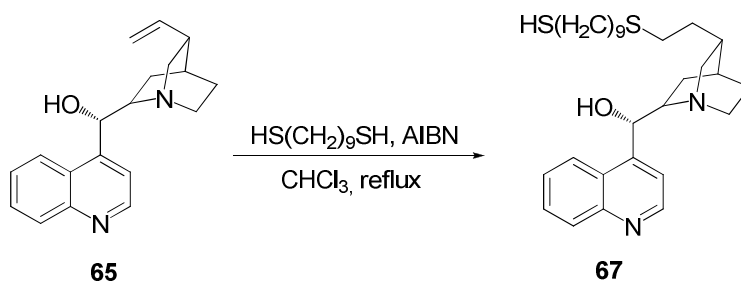


Esquema 85. Reacció entre la cinconina i el dodecantiol.

<sup>145</sup> Bigi, F.; Carloni, S.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Tanzi, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182-183, 533.

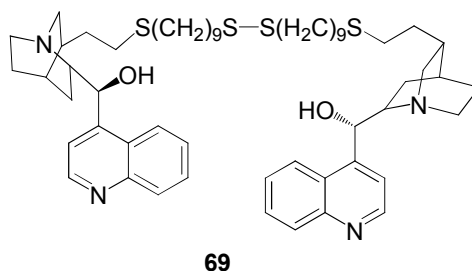


Un cop establertes les condicions amb el dodecantiol, es va repetir el mateix procediment amb el 1,9-nonanditiol (esquema 86). Després de 24 h no s'observà producte de partida i el producte **67** es va purificar per columna en gel de sílice a pressió emprant com a eluent la mateixa mescla que es va fer servir per **68** i obtenint-se el producte com un sòlid blanc amb un 64% de rendiment.



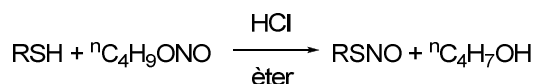
**Esquema 86.** Reacció entre la cinconina i el 1,9-nonanditiol.

De l'espectre de protó no podem confirmar si s'havia format el compost **67** o el disulfur (figura 64).



**Figura 64.** Disulfur **69**.

Per tal d'esbrinar si es tractava del tiol o del disulfur, a la literatura vam trobar un mètode de nitrosació de tiols (esquema 87), que permet segons la coloració de la solució detectar la presència de tiols lliures.<sup>146</sup> El mètode consisteix en mesclar 10 mg de compost en 1 mL d'èter, afegir sobre aquesta dissolució 1 gota d'àcid clorhídric 6 M i dues gotes de nitrit de *n*-butil, i agitar produint-se, depenent de l'espècie de sofre que tinguem, una coloració o una altra. Els tiols alquílics primaris i secundaris donen color vermell, mentre que els terciaris, els sulfurs i els disulfurs donen una tonalitat entre verd pàl·lid i groc. Sulfòxids, sulfones, sulfinats i sulfonats no donen coloració.



**Esquema 87.** Mètode de nitrosació de tiols.

<sup>146</sup> *The Systematic Identification of Organic Compounds*. Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T. C.; Eds.; John Wiley and Son, New York, **1980**.

Així doncs, vam realitzar el test amb els compostos **67**, comparant la coloració final amb el compost **68** (sulfur) i el dodecantiol (tiol). Els resultats es mostren a la taula 42.

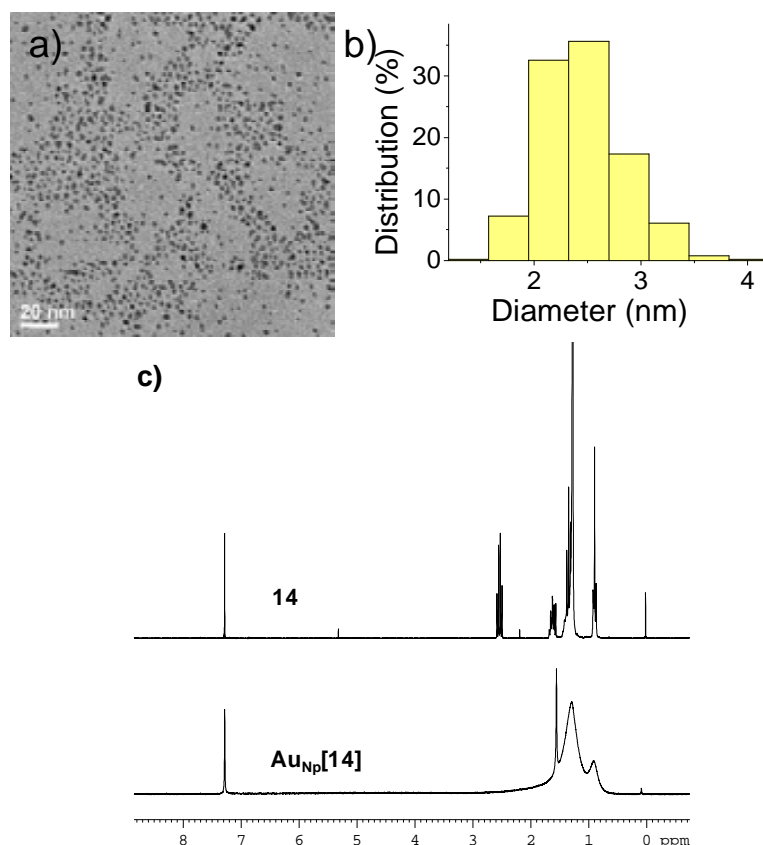
Producte	Coloració
<b>68</b>	Groc pàl·lid
<b>Dodecantiol</b>	Vermell
<b>67</b>	Vermell

**Taula 42.** Resultats obtinguts de la nitrosació de tiols.

Tot indicava que s'havia format el producte desitjat, no obstant no podíem descartar la presència de producte **69**. Quan es va enregistrar l'espectre de masses, es va observar el pic corresponent a **67**, però també es va observar un pic minoritari pertanyent a **69**. Donat que els disulfurs no són bons estabilitzadors de nanopartícules d'or vam seguir amb aquest producte.

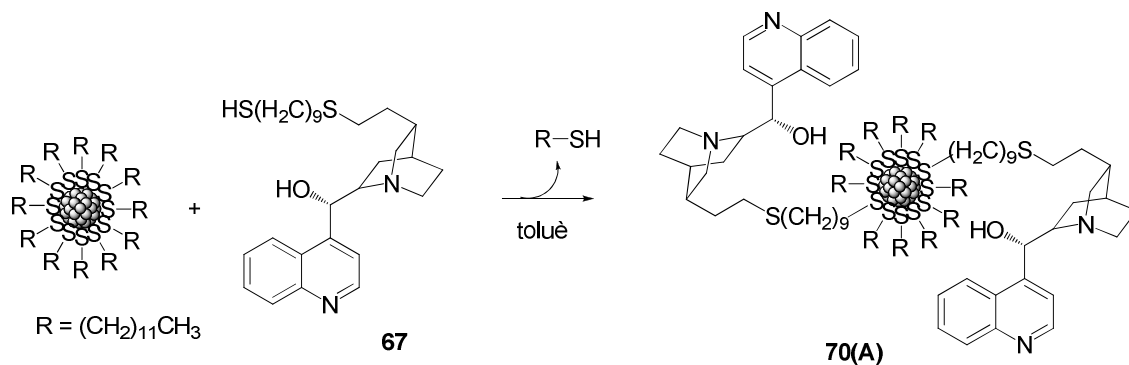
Un cop funcionalitzada la cinconina, s'havia d'immobilitzar a la superfície de les nanopartícules d'or. Com hem dit anteriorment, existeixen dues estratègies per tal d'immobilitzar el catalitzador a la superfície de la nanopartícula, i) via directa i ii) bescanvi de lligand. Per dur a terme el bescanvi de lligand, prèviament s'han de preparar les nanopartícules estabilitzades pels tiols alquílics seguint el mètode de Brust (veure apartat 3.1.5).<sup>143</sup> Així doncs es van preparar nanopartícules d'or estabilitzades per dodecantiol. El sòlid negre resultant, **Au<sub>Np</sub>[14]**, es va estudiar per TEM observant-se nanopartícules amb un diàmetre mig de  $2.4 \pm 0.4$  nm (figura 65), que estan dins del interval descrit pels autors. Quan es va enregistrar l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN de **Au<sub>Np</sub>[14]**, aquest va resultar ser totalment diferent al de l'estabilitzant lliure (figura 65c). No s'observaren les senyals corresponents als protons dels metilens contigus al sofre, mentre que les que s'observaven estaven eixamplades respecte a les senyals del dodecantiol lliure. Aquest eixamplament és degut a la interacció entre el tiol i la superfície de la nanopartícula.<sup>147</sup>

<sup>147</sup> Badia, A.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Brown, G. R.; Lennox, R. B. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359.



**Figura 65.** a) Imatge TEM, b) histograma, c) <sup>1</sup>H-RMN de **14** i de Au<sub>Np</sub>[**14**].

Per fer el bescanvi de lligand, es va deixar agitant Au<sub>Np</sub>[**14**] i el tiol **66** sota atmosfera de nitrogen a temperatura ambient (esquema 88) durant 3 dies.<sup>144</sup> Passat aquest temps, es va evaporar el dissolvent i quan es va intentar filtrar i rentar el sòlid resultant amb EtOH, seguint indicacions d'altres autors, el nostre producte va resultar ser força soluble. Donat la diferent solubilitat dels productes de partida i producte final en toluè (les nanopartícules eren molt solubles, el tiol parcialment soluble i el producte final era insoluble), les nanopartícules de partida i l'excés de tiols es van extreure mitjançant un Soxhlet amb toluè. El sòlid obtingut es va examinar per microscòpia electrònica de transmissió on es van observar nanopartícules amb un diàmetre de  $1.7 \pm 0.2$  nm (figura 66).



**Esquema 88.** Preparació de **70(A)** via bescanvi.

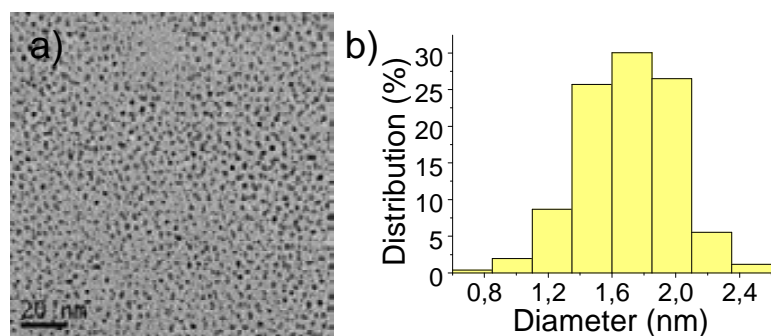


Figura 66. a) Imatge TEM i b) histograma de **70(A)**.

Mitjançant l'anàlisi elemental de C, H i N es va poder determinar la quantitat de **66** present a la superfície de la nanopartícula (0.82 mmol/g de material nanocomposat).

També es va immobilitzar la cinconina a la superfície de la nanopartícula per la via directa, preparant les nanopartícules mitjançant el mètode de dos fases emprant com a estabilitzant el dodecantiol i el tiol **67**. El sòlid negre **70(B)** resultant es va observar per TEM, observant-se la presència de nanopartícules de  $1.6 \pm 0.3$  nm (figura 67).

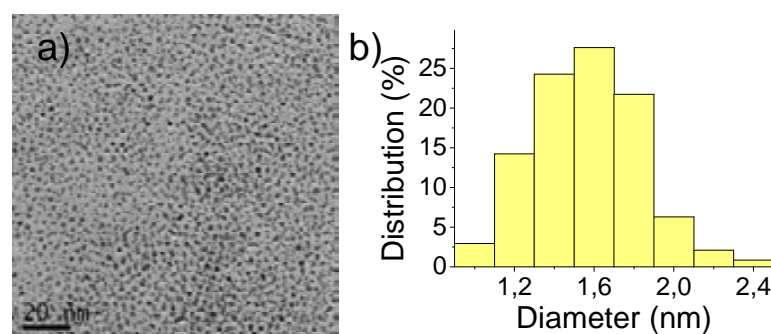


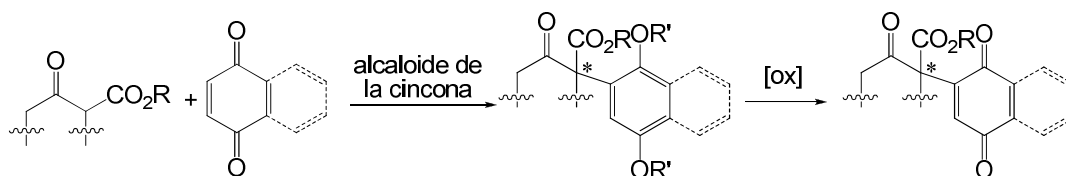
Figura 67. a) Imatge TEM i b) histograma de **70(B)**.

En tots dos casos, la mida de les nanopartícules va resultar ser molt semblant.

### 3.2.3 Estudi de l'activitat catalítica de la cincona suportada a la superfície de la d'or(0)

Jørgensen i col·laboradors<sup>148</sup> descriuen l'addició enantioselectiva de  $\beta$ -cetoèsters a quinones organocatalitzada per alcaloides de la cincona, com a alternativa per dur a terme  $\alpha$ -arilacions enantioselectives a partir de compostos aromàtics que contenen grups electro-donadors (esquema 89).

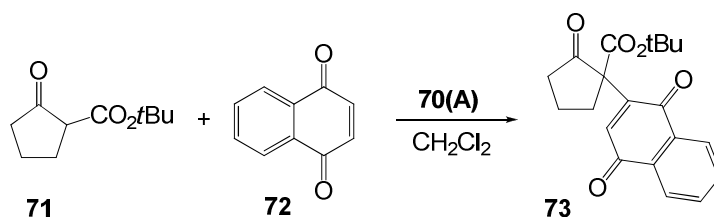
<sup>148</sup> Alemán, J.; Richter, B.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5515.



**Esquema 89.** Addició organocatalítica de β-cetoèster a quinones catalitzada per alcaloides de la cincona.

Els millors resultats els obtenen usant un 20% molar de quinina a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Obtenint-se excessos enantiomèrics desde valors moderats (44%) a excel·lents (96%).

Basant-nos en aquest estudi, es va iniciar l'estudi amb la reacció entre la 2-*terc*-butoxicarbonilciclopentanona **71** i la 1,4-naftoquinona usant **70(A)** com a organocatalitzador en el si de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (esquema 90).



**Esquema 90.** Addició de **71** a la 1,4-naftoquinona.

Es van assajar diferents condicions (condicions anhidres, temperatura ambient i  $-20^{\circ}\text{C}$ ) però en tots els casos, tot i que la reacció s'iniciava, la conversió va resultar ser molt baixa. Degut a la manca de temps no es van realitzar més assajos, actualment aquest tema l'està continuant l'Anna Santillana en el seu treball de recerca.



## 4. RESUM I CONCLUSIONS

1. Mitjançant dos mètodes diferents de substitució nucleòfila aromàtica s'han pogut sintetitzar dos sulfurs aromàtics amb tres i sis cadenes fluorades, **7** (64% de F) i **17** (66% de F) respectivament, partint del 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, **1**, i de l'hexaclorobenzè, **14**, tots dos comercials.
2. S'han preparat nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pels compostos altament fluorats **7** i **17** a través de la reducció química del NaCl amb metanol a 60°C resultant ser un mètode reproducible. Aquest mètode ens ha permès l'obtenció de nanopartícules amb un diàmetre mig de 2 nm. Mitjançant el mètode de l'aproximació organometàlica s'han pogut preparar nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **7** a través de la hidrogenació del lligand de Pd(dba)<sub>2</sub>.
3. Les nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **7** han resultat ser bons catalitzadors en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira, en tots els casos es van poder recuperar i reutilitzar fins a 5 cicles. En la reacció de Sonogashira va ser necessària l'addició de fosfina i sals de coure per fer factible la reutilització del material. També s'ha dut a terme la reacció de Heck amb sals de diazoni, usant tetrafluoroborat de benzendiazoni en comptes del iodobenzè, no obstant el rendiment ha sigut moderat. Quan s'ha estudiat l'estabilització de les nanopartícules sota irradiació per microones, aquestes han descomposat.
4. Les nanopartícules estabilitzades per **7** es van suportar en gel de sílice fluorat (FSG) mitjançant interaccions febles fluor-fluor (col·laboració amb el grup del professor Sandro Cacchi de la *Università di Roma*). El nou material Pd<sub>Np</sub>[**7**]/FSG es va emprar amb èxit com a catalitzador en reaccions de formació d'enllaços C-C. No obstant, quan es van analitzar els productes obtinguts, aquests presentaven quantitats petites de metall així com d'estabilitzant **7**. Les reaccions de Suzuki i Sonogashira es van dur a terme en medi aquós. En la reacció de Sonogashira no va ser necessària l'addició d'una sal de coure(I) com a cocatalitzador.
5. S'han sintetitzat dos monòmers monosililats, **36** i **40**, mitjançant dos passos partint del clorur de cianuril **1**. Els materials híbrids orgànico-inorgànics **38** i **41** es van preparar mitjançant el procés sol-gel per cogelificació amb TEOS. Per obtenir la formació d'un gel homogeni es van haver d'emprar condicions no aquoses, àcid fòrmic pel monòmer **36**, i àcid trifluoroacètic pel monòmer fluorat **40**.
6. El material híbrid altament fluorat va resultar ser un bon estabilitzador de nanopartícules de Pd(0), les quals presentaven un diàmetre de 4 nm. El mètode d'obtenció de les nanopartícules es reproducible.

7. El material **Pd<sub>Np</sub>[41]** ha resultat ser actiu i reciclable en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira. Quan la reacció de Heck entre el iodobenzè i l'acrilat de butil es va dur a terme sota irradiació per microones, es va observar una disminució notable del temps de reacció. Els resultats obtinguts en les reaccions de Heck i Suzuki catalitzades per **Pd<sub>Np</sub>[41]** (nanopartícules estabilitzades pel material covalentment enllaçat a una matriu de gel de sílice) són similars als obtinguts per **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** (nanopartícules absorbides en un gel de sílice fluorat mitjançant interaccions F-F). No obstant, en la reacció de Sonogashira, la qual s'ha dut a terme en absència de fosfines i sals de coure, la utilització de (**Pd<sub>Np</sub>[41]**) ha donat millors resultats alhora de reciclar i reutilitzar. Les reaccions de Suzuki i Sonogashira s'han realitzat en medi aquós. En cap cas, després de reciclar i reutilitzar el material diversos cops, es va observar el procés de Ostwald.

8. Les nanopartícules estabilitzades per **41** es van usar amb èxit en la síntesi d'indols 2,3-disubstituïts a partir de 2-(feniletinil)trifluoroacetanilida i iodurs d'aril.

9. S'han sintetitzat dos monòmers bisililats, **44** i **46**. El material híbrid orgànic-inorgànic **47** s'ha preparat mitjançant el procés sol-gel per policondensació en absència de TEOS.

10. S'han preparat nanopartícules de pal·ladi(0) mitjançant el mètode de reducció química estabilitzades pel material **47**, les quals van ser actives en la reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè.

11. S'han sintetitzat dos compostos altament fluorats que presenten en la seva estructura un anell d'imidazoli, **51** i **54**, el qual es va metilar per donar les sals corresponents **52** i **55**.

12. El compost **55** va resultar ser un bon estabilitzador de nanopartícules de pal·ladi(0), les quals van resultar ser insolubles en [BDMIM][BF<sub>4</sub>].

13. Quan es van voler preparar nanopartícules d'Au(0) estabilitzades pel compost altament fluorat **7** i pel material híbrid fluorat **41** a partir de la reducció de l'HAuCl<sub>4</sub> amb NaBH<sub>4</sub>, tot i observar-se la presència de nanopartícules, també es va observar una fracció important d'or metàl·lic.

14. Es va preparar el tiol aromàtic altament fluorat **58**, el qual va resultar ser un excel·lent estabilitzador de nanopartícules d'or(0) amb un diàmetre de 3 nm, les quals es van preparar mitjançant el mètode de reducció química d'una sal d'or(III).

15. Les nanopartícules d'or **Au<sub>Np</sub>[58]** es van immobilitzar en gel de sílice fluorat (FSG) mitjançant interaccions febles fluor-fluor (treball realitzat durant l'estada al grup del professor Sandro Cacchi de la *Università di Roma*). El nou material **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG** s'ha usat com a catalitzadors reutilitzables en l'oxidació d'alcohols primaris i secundaris en



presència d'oxigen. També, han mostrat activitat en l'esterificació oxidativa d'alcohols (l'oxidació d'alcohols i posterior transformació a esters).

16. El compost **7** i el material **41** han mostrat ser excel·lents estabilitzadors de nanopartícules de ruteni(0) i rodi(0), preparades a partir de la reducció de  $\text{RuCl}_3$  i  $\text{RhCl}_3$ , respectivament, amb  $\text{NaBH}_4$ .

17. S'han preparat dos nous compostos **66** i **68** per modificació de la cinconina. Es va fer reaccionar la cinconina amb un tiol usant AIBN com iniciador radicalari. El compost **66** es va introduir a la superfície de nanopartícules d'or estabilitzades per dodecantiol a través de dues vies: síntesi directa i per bescanvi de lligand de nanopartícules d'or estabilitzades per dodecantiol prèviament preparades. Fins al moment no s'ha aconseguit usar com a organocatalitzador enantioselectiu recuperable, però en el grup s'està aprofundint més en aquest tema.



## 5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

### Consideracions generals

**Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN):** La majoria dels espectres de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN i  $^{19}\text{F}$ -RMN han estat enregistrats al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona a 250, 62.5 i 235.2 MHz respectivament, en un aparell Bruker DPX-250. Alguns espectres de  $^1\text{H}$ -RMN s'han enregistrat a 360 i 400 MHz en els aparells Bruker DPX-360 i AvanceIII-400 respectivament. Els desplaçaments es donen en  $\delta$  (ppm), usant com a referència interna el propi dissolvent deuterat (7.26 ppm per  $\text{CDCl}_3$ ). També s'han enregistrat altres espectres a la *Università di Roma* en un aparell Bruker Avance-400.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear en estat sòlid han estat enregistrats al Servei de RMN de la UAB a 79.5 MHz pel cas de  $^{29}\text{Si}$ -RMN i 100.62 MHz pel cas de  $^{13}\text{C}$ -RMN, en un espectròmetre Bruker AV400WB. Els espectres han estat calibrats amb una mostra externa d'adamantà pel  $^{13}\text{C}$  i DSS (sal sòdica de l'àcid 2,2-dimetil-2-silapentà-5-sulfònic) pel  $^{29}\text{Si}$ .

**Espectroscòpia d'infraroig (IR):** Els espectres han estat enregistrats en un espectrofotòmetre d'una sola reflectància Bruker Tensor 27 amb ATR (*Attenuated Total Reflectance*) Golden Gate i finestra de diamant, o bé en pastilla de KBr en un espectrofotòmetre model JASCO ET/IR-430.

**Espectrometria de masses d'alta resolució (HR-EM):** Els espectres de masses han estat realitzats al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant un espectròmetre de masses d'alta resolució micrOTOFQ de Bruker Daltonics equipat amb una font d'ionització d'electrosprai, a la *Unidad de Espectrometría de Masas* de la *Universidad de Córdoba* o bé a la *Unidad de Espectrometría de Masas* de la *Universidad de Santiago de Compostela*.

**Anàlisis elementals (AE):** Les anàlisis elementals de C, H, N, S han estat realitzades pel Servei d'Anàlisi Química de la UAB o pel Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona.

Les anàlisis de Au, Pd, Rh i Ru s'han efectuat per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) en un aparell multicanal "Perkin Elmer" model Optima 3200 RL, als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

**Cromatografia de gasos (CG):** Les anàlisis per cromatografia de gasos s'han realitzat en un cromatògraf Hewlett-Packard 5890 Sèrie II Plus.

**Punts de fusió:** S'han determinat en un bloc Kofler de la marca Reichert o bé en un aparell Büchi B-545.

**Microscòpia electrònica de transmissió (TEM: *Transmission Electron Microscopy*):** La microscòpia electrònica de transmissió s'han realitzat al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 KV JEOL JEM-2011. Les mostres han estat preparades depositant una gota de suspensió de les nanopartícules en bromur de perfluorooctà sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó amorf de 4-6 nm de gruix, i deixant-les evaporar lentament.

Per mesurar el diàmetre de les nanopartícules s'utilitza el programa *Gatan DigitalMicrograph* per Windows. Les dades obtingudes s'expressen en forma d'histograma utilitzant el programa estadístic *OriginPro 8* per Windows.

**Cromatografia en columna:** S'han realitzat a pressió amb gel de sílice Fluka, mida de partícula 35-70µm i mida de porus 60Å.

**Cromatografia en capa fina:** S'han fet en *cromatofolis Alugram Sil G/UV<sub>254</sub>* de 0.25 mm de gruix.

**Cromatografia líquida (HPLC):** S'han realitzat en un cromatògraf Jasco-PU-2080 plus, amb un detector Biorad Model 1706 UV/VIS Monitor.

**Microones:** Les reaccions assistides per microones s'han dut a terme en un microones *CEM Discover®* que opera entre 0 i 300W. Les reaccions s'han dut a terme en un reactor (capacitat 10 mL) tancat amb un septum. La temperatura es mesura emprant un sensor d'infraroig ubicat sota el reactor. Tots els experiments s'han realitzat escalfant per irradiació de microones alhora que es refreda el reactor mitjançant el pas de nitrogen comprimit (opció *PowerMax* activada).

#### **Altres:**

Les reaccions que requereixen atmosfera inert s'han realitzat utilitzant tècniques de Schlenk convencionals.

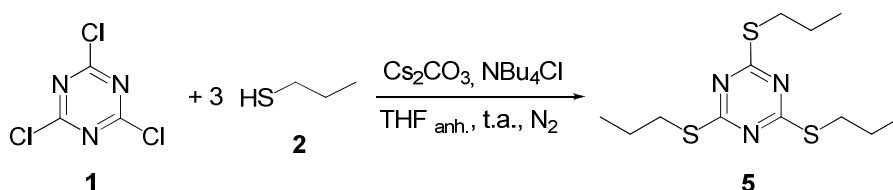
Els reactius comercials s'han usat directament sense més purificació. Els dissolvents s'han anhidritzat mitjançant procediments estàndard.

Dels productes ja descrits a la literatura s'aporten exclusivament les dades físiques i/o espectroscòpiques que són necessàries per la seva identificació.

Les catàlisis realitzades a la Universitat de Roma s'han dut a terme en un multireactor amb agitació orbital *Heidolph Synthesis* equipat amb 24 tubs tancats de 10 mL.

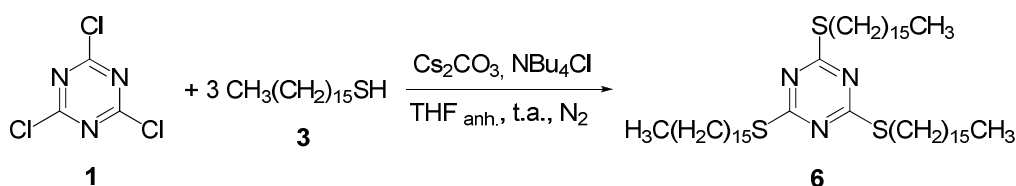
## 5.1 Preparació dels compostos altament fluorats.

## 5.1.1 Preparació del 2,4,6-tris(propiltio)-1,3,5-triazina, 5.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (11.11 g, 34.10 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i propantiol (1.5 mL, 16.54 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix clorur de cianuril (1.01 g, 5.48 mmol), es desgasa i s'afegeix  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  (33.8 mg, 0.12 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completar la dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a temperatura ambient durant 4 dies. Les sals es separen per filtració i s'evapora el dissolvent. El producte es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice a pressió (hexà/AcOEt 99.75/0.25). Obtenint 1.13 g (68% rdt.) d'un oli groguenc caracteritzat com **5**. **Fm:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_3$ ; **Mm:** 303.51 g/mol;  **$^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 3.05 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.73 (sext aparent, 6H), 1.02 (t,  $J = 7.4$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 179.8 ( $\text{CSCH}_2$ ), 32.5, 22.9, 13.7; **IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2964, 2927, 2869, 1480, 1262, 1233, 631; **AE calculat:** 47.49 % C, 6.97 % H, 13.84 % N, 31.69 % S; **trobat:** 47.40 i 47.63 % C, 6.92 i 7.07 % H, 13.77 i 13.83 % N, 31.45 i 31.56 % S.

## 5.1.2 Preparació del 2,4,6-tris(hexadeciltio)-1,3,5-triazina, 6.

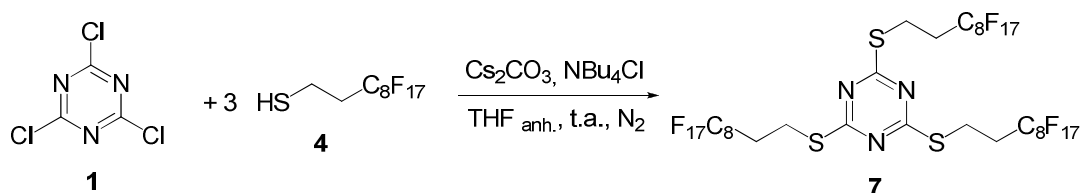


En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (11.11 g, 34.10 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i hexadecantiol (5.4 mL, 17.55 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix clorur de cianuril (1.06 g, 5.75 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  (36.3 mg, 0.13 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a temperatura ambient durant 6 dies. Es transvasa el cru a un embut

de decantació, s'afegeix H<sub>2</sub>O i el producte s'extreu amb CHCl<sub>3</sub>. La fase orgànica s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre i s'evapora el dissolvent. Obtenint 3.92 g (85% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **6**. **Fm**: C<sub>51</sub>H<sub>99</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; **Mm**: 850.55 g/mol; **Pf**: 74-75°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 3.07 (t, *J*=7.4 Hz, 6H, SCH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 6H), 1.41 (m, 6H), 1.25 (m, 72H), 0.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 179.9 (CSCH<sub>2</sub>), 32.3 (SCH<sub>2</sub>), 30.6, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 29.5, 29.2, 23.0, 14.5; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 2958, 2917, 2845, 1491, 1458, 1263, 1249, 1232; **AE calculat**: 72.02 % C, 11.73 % H, 4.94 % N, 11.31 % S; **trobat**: 72.03 i 72.11 % C, 11.63 i 11.64 % H, 5.04 i 4.92 % N, 10.97 i 10.91 % S.

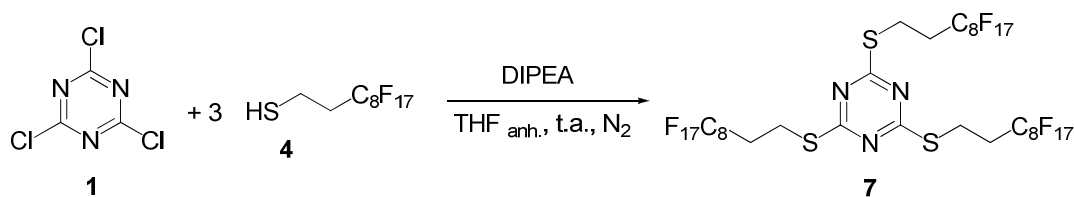
### 5.1.3 Preparació del 2,4,6-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, **7**.

Mètode A:



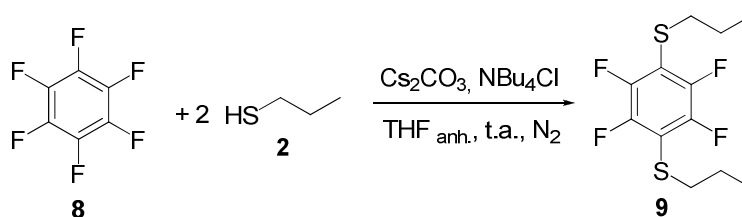
En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.76 g, 5.40 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol (1.2 mL, 4.14 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix clorur de cianuril (0.24 g 1.30 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix Bu<sub>4</sub>NCl (22.2 mg, 0.08 mmol) i THF (4 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a temperatura ambient durant 7 dies. El precipitat es separa per filtració, i es renta amb aigua i acetona. Finalment, el sòlid es travessa a un baló, s'afegexi FC-77 (25 mL) i es deixa agitant durant dues hores a 50 °C, es sòlid es separa per filtració i s'asseca. Obtenint 1.34 g (68% rdt.) d'un sòlid groguenc caracteritzat com **7**. **Fm**: C<sub>33</sub>H<sub>12</sub>F<sub>51</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; **Mm**: 1515.58 g/mol; **Pf**: 113-115 °C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CFC-113) δ (ppm)**: 3.38 (m, SCH<sub>2</sub>, 6H), 2.63 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CFC-113) δ (ppm)**: 180.2 (CSCH<sub>2</sub>), 32.5 (t, *J* = 22.4 Hz), 22.1; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 1470, 1242, 1196, 1142. **HR-MS (Maldi-Tof, m/z) calculada**: 1515.9457; **trobada**: 1515.9560.

Mètode B:



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (0.15 g, 0.81 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (5 mL, anhidre) i DIPEA (0.85 mL, 4.76 mmol). Mitjançant embut d'addició, s'afegeix lentament una dissolució de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol (0.71 mL, 2.45 mmol) en THF (4 mL, anhidre). Es deixa la reacció durant una nit. S'evapora el dissolvent. S'afegeix EtOH i el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 1.23 g (97% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com 7.

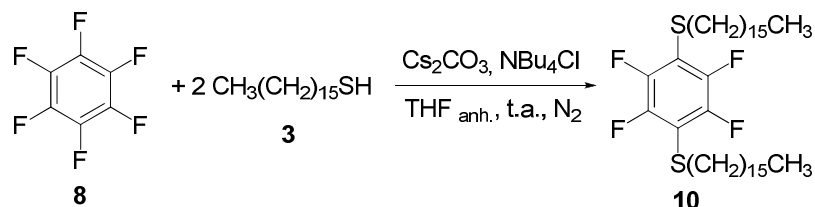
#### 5.1.4 Preparació del 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(propiltio)benzè, 9.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (8.06 g, 24.73 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i propantiol (1.7 mL 18.75 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix hexafluorobenzè (1.0 mL, 8.66 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  (60.0 mg, 0.22 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a temperatura ambient durant 1 dia. Les sals de cesi es separen per filtració i s'evapora el dissolvent. El residu, es dissol en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es renta amb NaOH 5%. S'asseca la fase orgànica amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i s'evapora el dissolvent. El cru es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà obtenint-se 2.10 g (81% rdt.) d'un sòlid groguenc que es caracteritza com 9. **Fm:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{S}_2$ ; **Mm:** 298.36 g/mol; **Pf:** 38-40°C;  **$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 2.91 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.60 (sext aparent, 4H), 1.00 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 147.3 (dm, CF,  $^1J_{\text{C-F}} = 247.9$  Hz), 114.7 (m,  $\underline{\text{C}}\text{SCH}_2$ ), 36.9, 23.5, 13.3;  **$^{19}\text{F-NMR}$  (235.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** -134; **IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2968, 2929, 2869, 1458, 945; **AE calculat:** 48.31 % C, 4.73 % H; **trobat:** 48.55 i 48.59 % C; 4.64 i 4.68

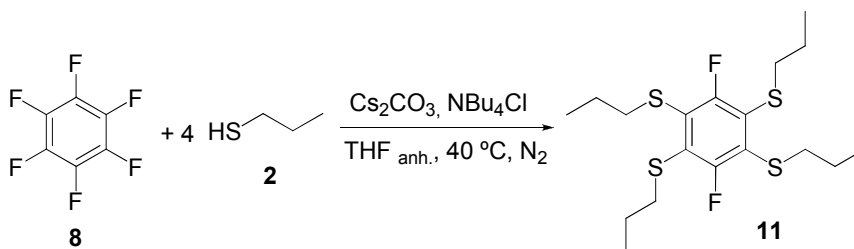
% H; **MS (m/z):** 298 ( $M^+$ , 624), 256 ( $[M-C_3H_6]^+$ , 247), 214 ( $[M-C_6H_{12}]^+$ , 962), 43 ( $[C_3H_7]^+$ , 1000).

### 5.1.5 Preparació del 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(hexadeciltio)benzè, 10.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix  $Cs_2CO_3$  (4.05 g, 12.43 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i hexadecantiol (2.9 mL, 9.42 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix hexafluorobenzè (0.5 mL, 4.33 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix  $Bu_4NCl$  (30.0 mg, 0.11 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a temperatura ambient durant 3 dies. Es dissol el producte en  $CH_2Cl_2$  i es fan dos rentats amb  $NaOH_{aq}$  5% i dos amb  $H_2O$ . S'asseca la fase orgànica amb  $Na_2SO_4$  i s'evapora el dissolvent. El producte es purifica per filtració a través de columna de sílice eluint amb hexà. Obtenint 2.71 g (94% rdt.) d'un sòlid blanc que es caracteritza com **10**. **Fm:**  $C_{33}H_{66}F_4S_2$ ; **Mm:** 663.05 g/mol; **Pf:** 76-79°C;  **$^1H$ -RMN (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 2.93 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H,  $SCH_2$ ), 1.56 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.25 (m, 48H), 0.87 (t,  $J = 6.5$  Hz, 6H,  $CH_3$ );  **$^{13}C$ -NMR (62.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 147.2 (dm, CF,  $^1J_{C-F} = 247.9$  Hz), 114.8 (m,  $\underline{C}SCH_2$ ), 35.0, 32.3, 30.2, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.4, 28.7, 23.1, 14.5; **IR (ATR)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 2913, 2847, 1463, 953; **AE calculat:** 68.83 % C, 10.03 % H; **trobat:** 68.89 i 68.79 % C, 10.28 i 10.32 % H.

### 5.1.6 Preparació del 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(propiltio)benzè, 11.

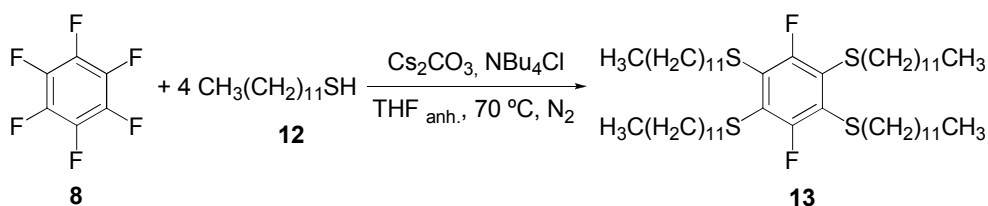


En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix  $Cs_2CO_3$  (7.67 g, 23.54 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i propantiol (1.6 mL, 17.65 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2)



s'introdueix hexafluorobenzè (0.5 mL, 4.33 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix Bu<sub>4</sub>NCl (30.0 mg, 0.11 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 ml més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. S'escalfa fins a 40°C i es deixa durant 3 dies. Es dissol el cru en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i es fan dos rentats amb NaOH 5% i dos amb H<sub>2</sub>O. S'asseca la fase orgànica amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i evaporem el dissolvent. El residu es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà. Obtenint 1.57 g (88% rdt.) d'oli groguenc caracteritzat com **11**. **Fm**: C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>F<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; **Mm**: 410.67 g/mol; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 2.91 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H, SCH<sub>2</sub>), 1.55 (sext aparent, 8H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 159.4 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 241.3 Hz; <sup>4</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz, CF), 127.7 (m, C-SCH<sub>2</sub>), 37.7 (t, 2,9 Hz), 23.4, 13.6; **<sup>19</sup>F-NMR (235.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: -98; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 2962, 2925, 2868, 1377; **AE calculat**: 52.64 % C; 6.87 % H; **trobat**: 52.68 i 53.92 % C; 7.01 i 6.96 % H; **MS(m/z)**: 410 (M<sup>+</sup>, 9725), 368 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 179), 326 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 544), 284 ([M-C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 215), 242 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>, 203), 208 (150), 177 (119), 43 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 1000).

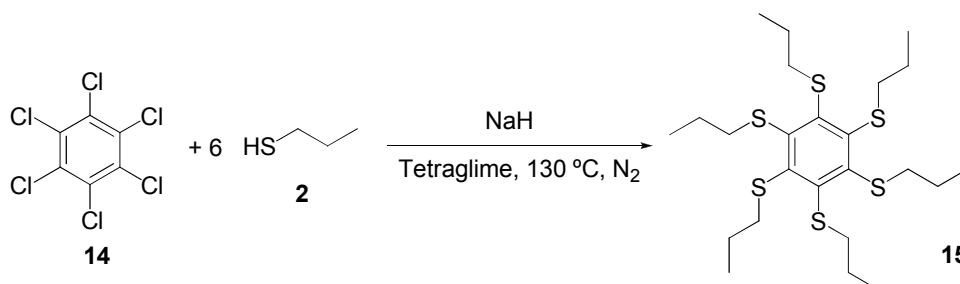
### 5.1.7 Preparació del 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(dodeciltio)benzè, **13**.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat (1) proveït d'agitació magnètica s'afegeix de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.09 g, 9.48 mmol). Es desgasa l'Schlenk i s'afegeix THF (8 mL, anhidre) i dodecantiol (1.7 mL, 7.09 mmol). Es deixa agitant 20 min. En un altre tub Schlenk (2) s'introdueix hexafluorobenzè (0.2 mL, 1.73 mmol), es desgasa l'Schlenk i s'afegeix Bu<sub>4</sub>NCl (10.0 mg, 0.05 mmol) i THF (5 mL, anhidre) i es deixa fins a completa dissolució. Mitjançant cànula, es transfereix el contingut de l'Schlenk (2) al (1). S'addicionen 2 mL més de THF anhidre a l'Schlenk (2) per arrossegar totalment els reactius. Es deixa a 70°C durant 14 dies. En el transcurs d'aquest temps, s'ha hagut d'addicionar més quantitat de reactius: en un baló proveït d'agitació magnètica, s'introdueix Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.75 g, 2.30 mmol) i dodecantiol (0.4 mL, 1.67 mmol) i THF (3 mL, anhidre). Es deixa agitant durant 20 minuts i mitjançant xeringa es transfereix a l'Schlenk de reacció. Passat aquest temps, es dissol el cru en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i es fan dos rentats amb NaOH<sub>aq</sub> 5% i dos amb H<sub>2</sub>O. S'asseca la fase orgànica amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i s'evapora el dissolvent. El sòlid es recristal·litza amb THF. Obtenint 1.46 g (92% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **13**. **Fm**: C<sub>54</sub>H<sub>100</sub>F<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; **Mm**: 915.63 g/mol; **Pf**: 66-67°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 2.93 (t, *J* = 7,2 Hz, 8H, SCH<sub>2</sub>), 1.53 (m,

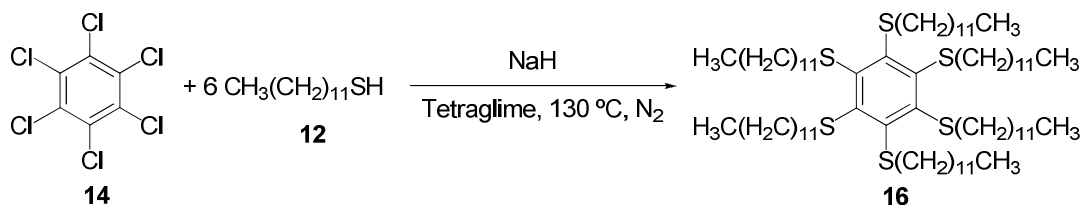
8H), 1.36 (m, 8H), 1,23 (m, 64H), 0,86 (t,  $J = 6,5$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 159.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 242.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz, CF), 127.7 (m, C<sub>S</sub>CH<sub>2</sub>), 35.7 (t,  $J = 3.1$  Hz), 32.35, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.03, 23.0, 14.4; IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>): 2914, 2846, 1466, 1377; AE calculat: 70.83 % C, 11.01 % H; trobat: 70.71 i 70.69 % C, 11.03 i 11.05 % H.

### 5.1.8 Preparació de l'hexakis(propiltio)benzè, 15.



En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, s'introdueix NaH al 60% (0.98 g, 24.50 mmol) que es renta amb pentà anhidre. Seguidament, s'afegeix tetraglyme (6 mL) i s'addiciona una solució de propantiol (2.10 mL, 23.16 mmol) en tetraglyme (20 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 1h. A continuació, s'afegeix C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (0.90 g, 3.16 mmol). S'escalfa fins a 130 °C i es deixa durant 42 h. Es refreda la reacció i s'afegeix HCl 0.5 M (125 mL) i es fan extraccions amb èter (3 x 70 mL). La fase orgànica es renta amb NaCl 0.5 M (2 x 125 mL). L'oli groguenc que s'obté es purifica com a residu d'una destil·lació a pressió reduïda. Obtenint 1.54 g (93% rdt.) d'un oli groguenc caracteritzat com 15. Fm: C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>S<sub>6</sub>; Mm: 522.98 g/mol; <sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.91 (t,  $J = 7,4$  Hz, 12H, SCH<sub>2</sub>), 1.44 (sext aparent, 12H), 0.90 (t, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.3$  Hz, 18H); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 145.8 (CSCH<sub>2</sub>), 39.8, 22.9, 13.7; IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>): 2959, 2928, 2870, 1457, 1377, 1271, 632; AE calculat: 55.12 % C, 8.09 % H; trobat: 55.22 i 55.29 % C, 8.30 i 8.09 % H.

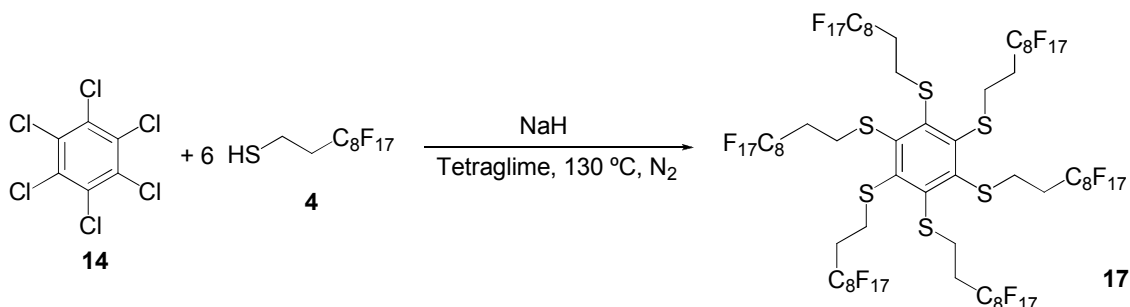
### 5.1.9 Preparació de l'hexakis(deciltio)benzè, 16.



En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, s'introdueix NaH al 60% (0.50 g, 12.50 mmol) que es renta

amb pentà anhidre. Seguidament, s'afegeix tetraglime (6 mL) i s'addiciona una solució de dodecantiol (2.80 mL, 11.68 mmol) en tetraglime (20 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 1h. A continuació, s'afegeix  $C_6Cl_6$  (0.90 g, 3.16 mmol). S'escalfa fins a 130 °C i es deixa durant 42 h. Es refreda la reacció i s'afegeix HCl 0.5 M (125 mL) i es fan extraccions amb èter (3 x 70 mL). La fase orgànica es renta amb NaCl 0.5 M (2 x 125 mL). El producte es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice eluint amb hexà/ $CH_2Cl_2$  (9.5/0.5). Obtenint 1.64 g (73% rdt.) de **16** com a sòlid groguenc. **Fm:**  $C_{78}H_{150}S_6$ ; **Mm:** 1280.42 g/mol; **Pf:** 37-39°C (Lit.<sup>149</sup> 39-41°C); **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 2.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 12H,  $SCH_2$ ), 1.46 (m, 12H), 1.24 (m, 108H). 0,87 (t,  $J = 6,6$  Hz, 18H,  $CH_3$ ); **<sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 146.0 ( $CSCH_2$ ), 38.0, 32.2, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.3, 23.0, 14.4; **IR (ATR)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 2959, 2917, 2847, 1465, 1264.

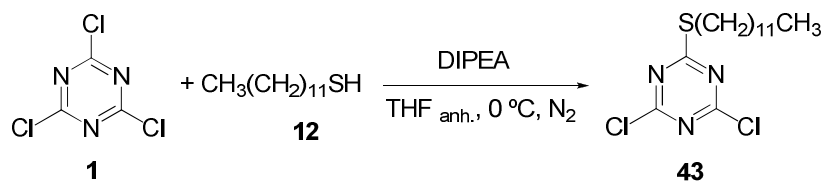
#### 5.1.10 Preparació de l'hexakis(1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltio)benzè, 17.



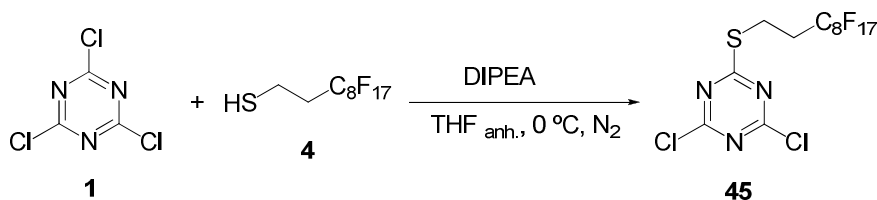
En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, s'introdueix NaH al 60% (0.23 g, 5.75 mmol) que es renta amb pentà anhidre. Seguidament, s'afegeix tetraglime (4 mL) i s'addiciona una solució 1H,1H,2H,2H-perfluorodecantiol (1.3 mL, 4.49 mmol) en tetraglime (20 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 1 h. A continuació, s'afegeix  $C_6Cl_6$  (0.20 g, 3.16 mmol). S'escalfa fins a 130 °C i es deixa durant 42 h. El sòlid es va separar per filtració i es va renta amb  $CH_2Cl_2$ . El sòlid es va escalfar en el si de FC-77 durant 2 h i es va separar per filtració. Obtenint 1,10 g (54% rdt.) de **17** com a sòlid groguenc. **Fm:**  $C_{66}H_{24}F_{102}S_6$ ; **Mm:** 2947.12 g/mol; **Pf:** 141-143°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz,  $CDCl_3$  + CFC-113)  $\delta$  (ppm):** 3.30 (m, 12H,  $SCH_2$ ), 2.39 (m, 12H,  $CH_2CF_2$ ); **<sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz,  $CDCl_3$  + CFC-113)  $\delta$  (ppm):** 148,2 ( $CSCH_2$ ), 32,5 (t,  $J = 23.1$  Hz), 29,7; **IR (ATR)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 1241, 1198, 1143, 1082. **HR-MS (Maldi-Tof, m/z) calculada:** 2945.8574, **trobada:** 2945.8568.

<sup>149</sup> Pastor, S. T.; Hessel, E. T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4812.

## 5.1.11 Preparació del 2,4-dicloro-6-hexadeciltio-1,3,5-triazina, 43.

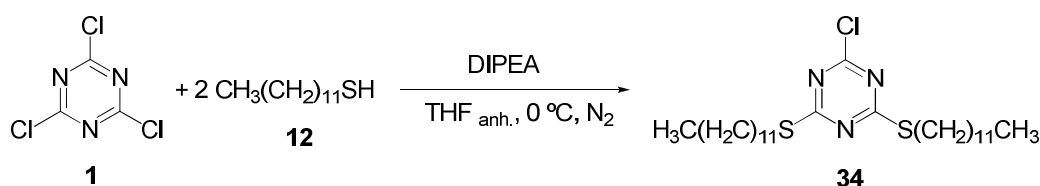


En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (0.50 g, 2.71 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (50 mL, anhidre) i DIPEA (0.57 mL, 3.57 mmol) i es submergeix en un bany d'aigua-gel. Mitjançant embut d'addició, s'afegeix lentament una dissolució de dodecantiol (0.52 mL, 2.17 mmol) en THF (30 mL, anhidre). Es deixa la reacció durant 30 min a 0 °C. S'evapora el dissolvent i el cru es filtra a través d'una columna de gel de sílice eluint amb hexà/AcOEt (9.8/0.2). S'obtenen 0.76 g (rdt. quantitatiu) d'un sòlid blanc caracteritzat com **43**. **Fm:** C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S; **Mm:** 350. 35; **Pf:** 25-27°C (Lit:<sup>150</sup> 23-26 °C); **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 3.15 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 1.23 (m, 16H), 0.84 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 186.9 (CSCH<sub>2</sub>), 170.3 (CCl), 32.2, 31.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.2, 28.9, 28.6, 22.9, 14.4; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2922, 2852, 1510, 1239, 842.

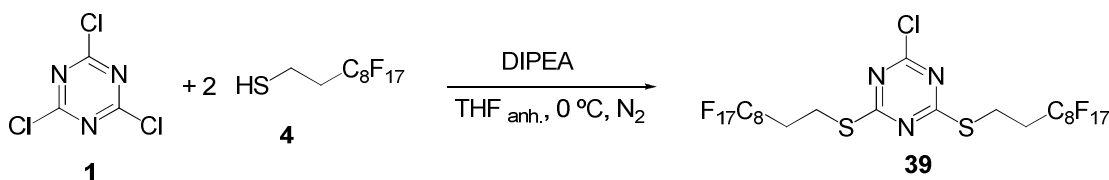
5.1.12 Preparació del 2,4-dicloro-6-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio-1,3,5-triazina, 45.

En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (0.40 g, 2.17 mmol) i es desgasa. S'addicionen THF (70 mL, anhidre) i DIPEA (0.45 mL, 2.58 mmol) i es submergeix en un bany d'aigua-gel. Mitjançant embut d'addició, s'afegeix lentament una dissolució de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol (0.50 mL, 1.73 mmol) en THF (30 mL, anhidre). Es deixa la reacció durant 30 min a 0 °C. S'evapora el dissolvent i el cru es filtra a través d'una columna de gel de sílice eluint amb hexà/AcOEt (9.8/0.2). S'obtenen 1.07 g (rdt. quantitatiu) d'un sòlid blanc caracteritzat com **45**. **Fm:** C<sub>13</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S; **Mm:** 628.13; **Pf:** 60-62°C; **<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 3.42 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 185.2 (CSCH<sub>2</sub>), 170.8 (CCl), 31.2 (t, *J* = 22.0 Hz), 22.5; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 1512, 1470, 1197, 1144, 1115, 1095, 845.

<sup>150</sup> Katritzky, A. K.; Lam, J. N.; Faid-Allah, H. M. *Talanta* **1991**, 38, 535.

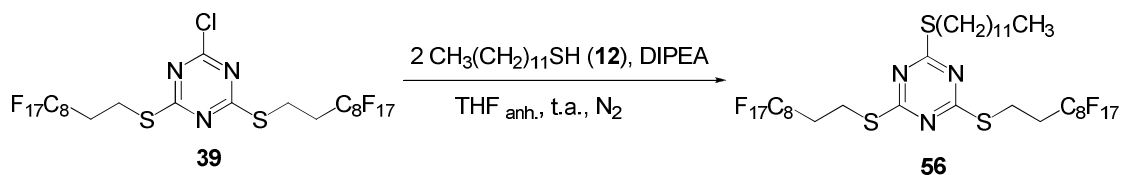
5.1.13 Preparació del 2-cloro-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina, **34**.

En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (1.00 g, 5.42 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (50 mL, anhidre) i DIPEA (2.8 mL, 16.07 mmol) i es submergeix en un bany d'aigua-gel. Mitjançant embut d'addició, s'afegeix lentament una dissolució de dodecantiol (2.2 mL, 9.17 mmol) en THF (40 mL, anhidre). Es deixa la reacció durant 150 min a 0 °C. S'evapora el dissolvent i el cru es filtra a través d'una columna de gel de sílice eluint amb hexà/AcOEt (9.8/0.2). S'obtenen 2.40 g (rdt. quantitatiu) d'un oli incolor caracteritzat com **34**. **Fm:** C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>ClN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 516.29 g/mol; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 3.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.24 (m, 16H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 183.2 (CSCH<sub>2</sub>), 168.3 (CCI), 32.0, 30.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 28.9, 22.8, 14.2; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2921, 2851, 1504, 1462, 1240, 842; **AE calculat:** 62.81 % C; 9.76 % H; 8.14 % N; **trobat:** 62.53 i 62.42 %C; 10.09 i 10.01 % H; 8.39 i 8.38 % N.

5.1.14 Preparació del 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorododeciltio)-1,3,5-triazina, **39**.

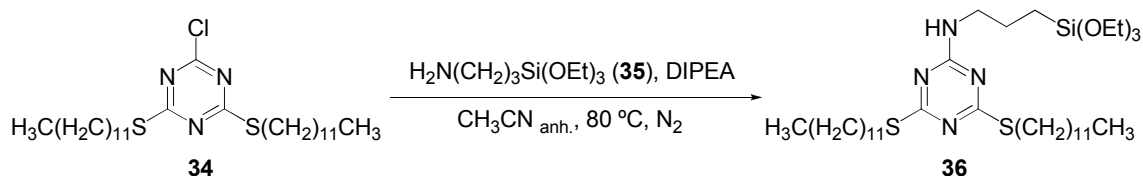
En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (0.20 g, 1.08 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (15 mL, anhidre) i DIPEA (0.6 mL, 3.44 mmol) i es submergeix en un bany d'aigua-gel. Mitjançant embut d'addició, s'afegeix lentament una dissolució de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorododecantiol (0.5 mL, 1.73 mmol) en THF (20 mL, anhidre). Es deixa la reacció durant 150 min a 0 °C. S'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.90 (rdt. quantitatiu) d'un sòlid blanc caracteritzat com **39**. **Fm:** C<sub>23</sub>H<sub>8</sub>ClF<sub>34</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 1071.86; **Pf:** 68-70°C; **<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 3.36 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 182.4 (CSCH<sub>2</sub>), 169.0 (CCI), 121.8-106.2 (abs. compl.), 31.4 (t, *J* = 22.1 Hz), 22.1; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 1519, 1464, 1198, 1144.

### 5.1.15 Preparació del 2-dodeciltio-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, **56**.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.50 g, 0.47 mmol) i es desgasca. S'addiciona THF (7 mL, anhidre), DIPEA (0.16 mL, 0.93 mmol) i dodecantiol (0.17 mL, 0.70 mmol). Es deixa a temperatura ambient durant 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.45 g (78 % rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **56**. **Fm**: C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>F<sub>34</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; **Mm**: 1237.80; **Pf**: 75-77°C; **<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 3.31 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.09 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 181.2 (CSCH<sub>2</sub>), 178.8 (CSCH<sub>2</sub>), 32.3, 31.8, 31.5, 30.7, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.1, 23.0, 21.7; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 2923, 2853, 1468, 1199, 1145, 649.

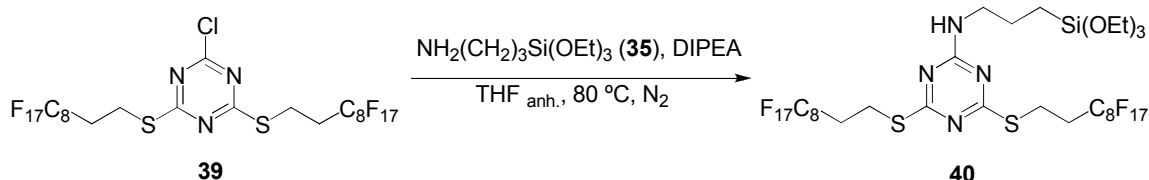
### 5.1.16 Preparació del 4,6-bis(dodeciltio)-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, **36**.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina (0.50 g, 0.97 mmol) i es desgasca. S'addiciona CH<sub>3</sub>CN (8 mL, anhidre), DIPEA (0.25 mL 1.44 mmol), (3-aminopropil)-trietoxisilà (0.34 mL, 1.45 mmol) i s'escalfa a 80 °C durant 24 h. Refredem la solució en un bany d'aigua-gel per tal de precipitar el producte, es filtra amb cànula i es renta tres cops amb CH<sub>3</sub>CN anhidre. S'obtenen 0.65 (96% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **36**. **Fm**: C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Si; **Mm**: 701.20; **Pf**: 39-42°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 5.38 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, NH), 3.81 (q, *J* = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.40 (q aparent, 2H, NHCH<sub>2</sub>), 3.04 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 6H), 1.22 (m, 45H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.64 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, SiCH<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 180.5, 179.6, 163.1, 58.8, 43.5, 32.2, 30.5, 30.2, 30.0, 30.0, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.2, 23.1, 23.0, 18.6, 14.4, 8.0; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 3263, 3141, 2917,

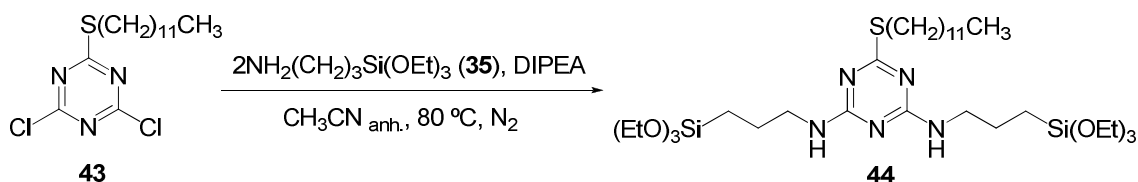
2848, 1606, 1523, 1499, 1103, 1079; **HR-MS: calculada per  $[M+Na]^+$ : 723.4707; trobada: 723.4693.**

### 5.1.17 Preparació de 4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, 40.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.60 g, 0.56 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (8 mL, anhidre), DIPEA (0.15 mL, 0.84 mmol), (3-aminopropil)-trietoxisilà (0.20 mL, 0.84 mmol) i s'escalfa a 80 °C durant 48 h. Evaporem el dissolvent i el sòlid resultant es renta amb CH<sub>3</sub>CN anhidre. El sòlid s'extreu amb CHCl<sub>3</sub> en un Soxhlet durant una nit. S'evapora el dissolvent, obtenint-se 0.65 (93% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **40**. **Fm:** C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>F<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Si; **Mm:** 1256.77; **Pf:** 59-61°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 5.63 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H, NH), 3.82 (q, *J* = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.42 (q aparent, 2H, NHCH<sub>2</sub>), 3.26 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.71 (m, 2H), 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, SiCH<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 179.4, 178.5, 163.1, 122.0-106.26 (abs. compl.), 58.8, 43.5, 32.1 (m), 23.0, 21.4 (m), 18.5, 7.9; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 3271, 2977, 16045, 1528, 1198, 1146, 1081; **HR-MS: calculada per  $[M+H]^+$ : 1257.1057; trobada: 1257.1040.**

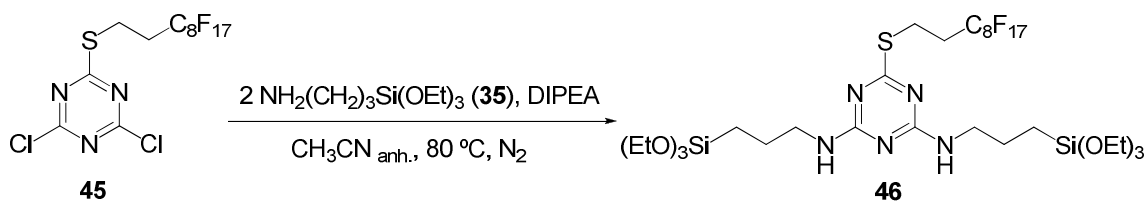
### 5.1.18 Preparació de 6-(dodeciltio)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-bis(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, 44.



En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2,4-dicloro-6-dodeciltio-1,3,5-triazina (0.46 g, 1.30 mmol) i es desgasa. S'addicionen CH<sub>3</sub>CN (12 mL, anhidre), DIPEA (0.76 mL, 3.25 mmol), (3-aminopropil)-trietoxisilà (0.79 mL, 4.54 mmol) i s'escalfa a 80°C durant 48 h. Evaporem el dissolvent, afegim

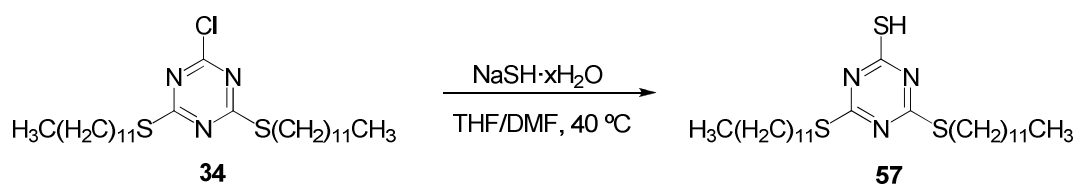
èter i separem el sòlid per filtració. S'evapora el dissolvent del filtrat obtenint-se 0.91 g (98% rdt.) d'un oli taronja caracteritzat com **44**. **Fm:** C<sub>33</sub>H<sub>69</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SSi<sub>2</sub>; **Mm:** 350.35; **<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, toluè-d<sub>8</sub>, 80 °C) δ (ppm):** 5.13 (m, 2H, NH), 3.74 (q, *J* = 7.0 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.30 (q aparent, 4H, NHCH<sub>2</sub>), 3.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 6H), 1.36 (m, 2H), 1.25 (m, 16 H), 1.14 (t, *J* = 7.0 Hz, 18H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.58 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H, SiCH<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (250 MHz, benzè-d<sub>6</sub>) δ (ppm) (Espectre complex a causa de la presència de més d'un isòmer):** 181.4, 180.2, 179.3, 165.4, 165.2, 58.5, 43.6, 43.5; 32.4, 30.5, 30.3, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.5, 29.5, 23.6, 23.5, 23.5, 23.1, 18.6, 14.4, 8.3, 8.2; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2924, 1545, 1104, 1079, 632 ; **HR-EM: calculada per [M+ H]<sup>+</sup>:** 720.4580, **trobada:** 720.4602.

### 5.1.19 Preparació de 6-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-bis(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, **46**.

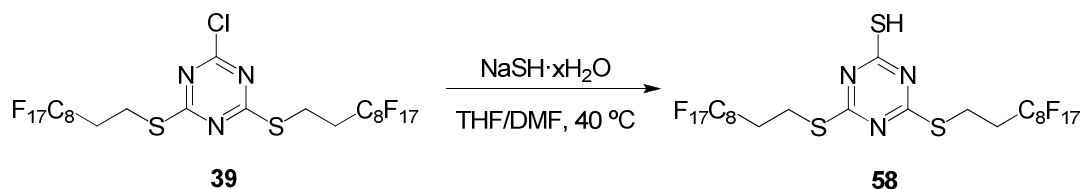


En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2,4-dicloro-6-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio-1,3,5-triazina (0.60 g, 0.96 mmol) i es desgasa. S'addiciona CH<sub>3</sub>CN (24 mL, anhidre), DIPEA (0.60 mL, 3.44 mmol), (3-aminopropil)-trietoxisilà (0.56 mL, 2.39 mmol) i s'escalfa a 80 °C durant 48 h. S'extreu amb CH<sub>3</sub>CN anhidre i s'evapora el dissolvent. Es fan extraccions CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, s'asseca la fase orgànica amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i s'evapora el dissolvent obtenint-se 0.89 g d'un oli taronja caracteritzat com el **46** (93 % rdt.). **Fm:** C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>F<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SSi<sub>2</sub>; **Mm:** 997.95; **<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, toluè-d<sub>8</sub>, 80 °C) δ (ppm):** 5.05 (m, 2H, NH), 3.77 (q, *J* = 7.0 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.31 (q aparent, 4H, NHCH<sub>2</sub>), 3.11 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.66 (quint aparent, 4H), 1.17 (t, *J* = 7.0 Hz, 18H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.60 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H, SiCH<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) (Espectre complex a causa de la presència de més d'un isòmer):** 179.4, 178.3, 177.5, 164.9, 164.6, 120.9-107.5 (abs. compl.), 58.7, 43.5, 43.4, 32.5 (m), 30.0, 23.2 (m), 21.3, 21.0, 18.5, 7.9; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2974, 2928, 2885, 1548, 1203, 1102 ; **HR-EM: calculada per [M+H]<sup>+</sup>:** 998.2665; **Trobada:** 998.2698.

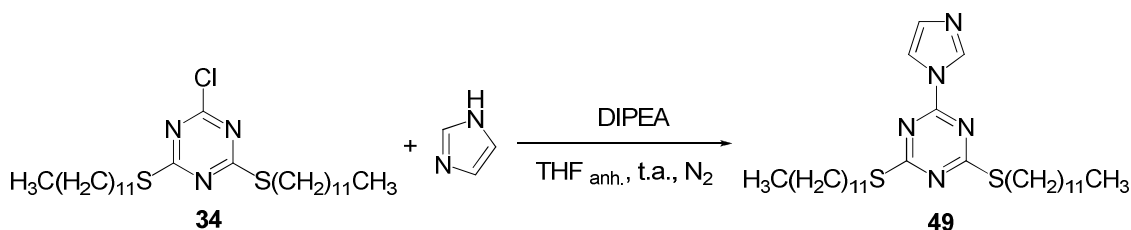


5.1.20 Preparació del 4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina-2-tiol, **57**.

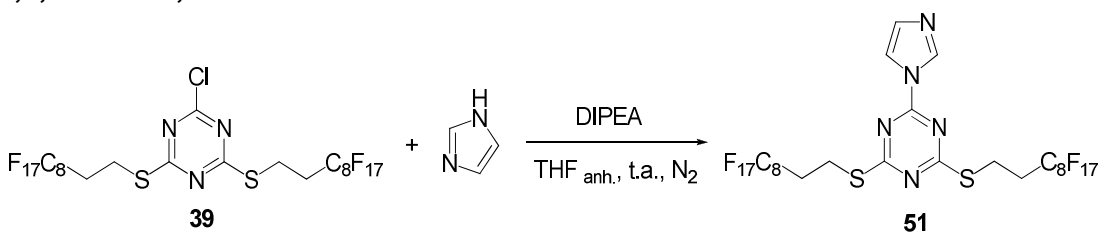
En un baló de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, introduïm 2-cloro-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina (0.4 g, 0.77mmol) en THF (2 mL) i DMF (2 mL). En un vial es dissol NaSH (0.09 g, 1.61 mmol) en H<sub>2</sub>O destil·lada (0.4 mL). Aquesta dissolució s'afegeix lentament al baló. Es deixa agitant a 40 °C tota la nit. Es transfereix a un vas de precipitats que conté H<sub>2</sub>O i s'addiciona HCl 1M fins que la solució està a pH = 3. Es filtra el precipitat format i es renta amb H<sub>2</sub>O. S'obtenen 0.32 g (80% rdt.) de producte caracteritzat com **57**. **Fm**: C<sub>27</sub>H<sub>51</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; **Mm**: 513.91; **Pf**: 87-89°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 3.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 4H), 1.37 (m, 4H), 1.25 (m, 32H), 0.86 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 180.6 (CSCH<sub>2</sub>), 175.6 (CSH), 32.0, 30.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.8, 22.7, 14.2; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 2918, 2849, 1538, 1187; **HR-MS: calculada per [M+Na]<sup>+</sup>**: 536.3137; **trobada**: 536.3127.

5.1.21 Preparació del 4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorododeciltio)-1,3,5-triazina-2-tiol, **58**.

En un baló de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, introduïm 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorododeciltio)-1,3,5-triazina (0.40 g, 0.37 mmol) en THF (2 mL) i DMF (2 mL). En un vial es dissol NaSH (0.04 g, 0.71 mmol) en H<sub>2</sub>O destil·lada (0.2 mL). Aquesta dissolució s'afegeix lentament al baló. Es deixa agitant a 40 °C tota la nit. Es transfereix a un vas de precipitats que conté H<sub>2</sub>O i s'addiciona HCl 1M fins que la solució està a pH = 3. Es filtra el precipitat format i es renta amb H<sub>2</sub>O. S'obtenen 0.32 g (79% rdt.) de producte caracteritzat com **58**. **Fm**: C<sub>23</sub>H<sub>9</sub>F<sub>34</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; **Mm**: 1069.48; **Pf**: 127-129°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 3.33 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 180.0 (CSCH<sub>2</sub>), 177.3 (CSH), 31.2 (t, *J* = 22.2 Hz); **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 2849, 1538, 1503, 1198, 1115, 1187; **HR-MS: calculada per [M+Na]<sup>+</sup>**: 1091.9308; **trobada**: 1091.9285.

5.1.22 Preparació del 2-(1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina, 49.

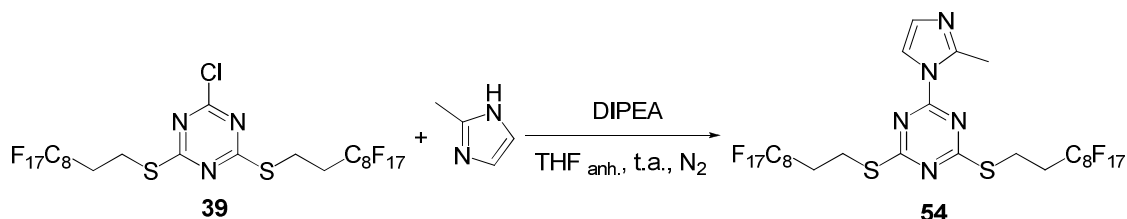
En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina (0.50 g, 0.97 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (4 mL, anhidre) i DIPEA (0.42 mL, 2.41 mmol). Mitjançant xeringa s'addiciona una solució d'imidazole (0.13 g, 1.89 mmol) en THF (4 mL, anhidre) i es deixa agitant a temperatura ambient 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.40 g (75% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **49**. **Fm:** C<sub>30</sub>H<sub>53</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 547.91; **Pf:** 60-62°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.52 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 3.12 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.24 (m, 32H), 0.85 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 183.1 (C-SCH<sub>2</sub>), 157.8 (CN), 136.7, 131.4, 116.5, 32.2, 30.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 22.9, 14.4; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2917, 2849, 1509, 1466, 1320, 1283, 1253, 1229, 1158, 1045, 999, 855, 807, 752; **AE calculat:** 65.76 % C; 9.75 % H; 12.78 % N; **trobat:** 65.88 i 65.56 % C; 9.57 i 10.03 % H; 12.97 i 12.91 % N.

5.1.23 Preparació del 2-(1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 51.

En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.50 g, 0.47 mmol) i es desgasa. S'addiciona THF (4 mL, anhidre) i DIPEA (0.20 mL, 1.17 mmol). Mitjançant xeringa addicionem una solució d'imidazole (0.06 g, 0.94 mmol) en THF (4 mL, anhidre) i es deixa agitant a temperatura ambient 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.45 g (88% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **51**. **Fm:** C<sub>26</sub>H<sub>11</sub>F<sub>34</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 1103.48; **Pf:** 128-130°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.56 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.19 (s,

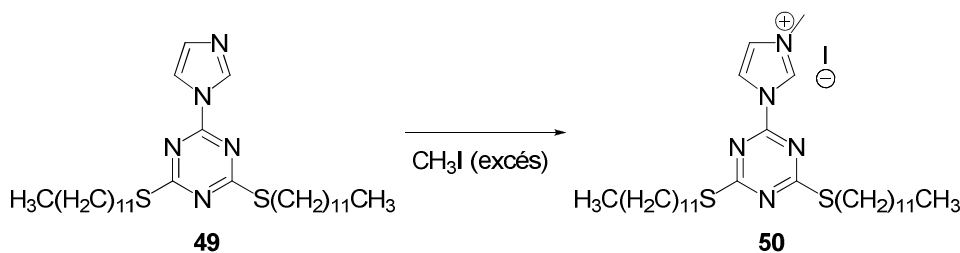
1H), 3.44 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 182.4 (CSCH<sub>2</sub>), 158.2 (CN), 137.0, 132.1, 119.7-104.4 (abs. compl.), 116.5, 31.8 (t, J<sub>C-F</sub> = 22.0 Hz), 22.0; IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>): 1471, 1198, 1146, 649; HR-MS: calculada per [M+H]<sup>+</sup>: 1103.9986; trobada: 1103.9957.

#### 5.1.24 Preparació del 2-(2-metil-1H-imidazol-1-il)-4,6-bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 54.



En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-4,6-bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.50 g, 0.47 mmol) i es desgasca. S'addiciona THF (4 mL, anhidre) i DIPEA (0.20 mL, 1.17 mmol). Mitjançant xeringa addicionem una solució de 2-metilimidazole (0.06 g, 0.93 mmol) en THF (5 mL, anhidre) i es deixa agitant a temperatura ambient 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.42 g (81% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **54**. **Fm**: C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>F<sub>34</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm**: 1117.50; **Pf**: 103-105; <sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.78 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 3.39 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.80 (s, 3H), 2.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-RMN (62.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 182.4, 159.7, 148.1, 129.1, 124.5-106.8 (abs. compl.), 118.4, 31.7 (t, J<sub>C-F</sub> = 22.6 Hz), 21.9, 19.0; IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>): 1511, 1492, 1446, 1199, 1145; HR-MS: calculada per [M+H]<sup>+</sup>: 1118.0142; trobada: 1118.0116.

#### 5.1.25 Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1H-imidazol-3-i, 50.



En un reactor tancat de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-(1H-imidazol-1-il)-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina (0.20 g, 0.37 mmol) i iodometà (3.3 mL, 53.50 mmol) i s'escalfa a 60 °C. Passades 48 h, s'obre el reactor per tal

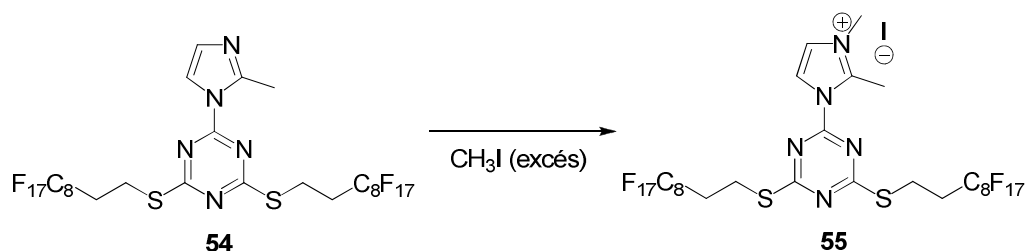
d'evaporar l'excés de iodometà. S'afegeix èter, el sòlid es separa per filtració i es renta amb èter, obtenint-se 0.214 g (87% rdt.) d'un sòlid groguenc caracteritzat com **50**. **Fm:** C<sub>31</sub>H<sub>56</sub>IN<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 689.84; **Pf:** 92-94°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm):** 10.59 (s, 1H), 8.10 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.30 (s, 3H), 3.25 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.24 (m, 32H), 0.45 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 184.4, 156.1, 136.7, 126.2, 118.3, 39.0, 32.0, 31.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 28.7, 22.8, 14.2; **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2918, 2849, 1470, 1268, 810; **AE calculat:** 53.97 % C; 8.18 % H; 10.15 % N; **trobat:** 53.99 i 54.20 % C; 8.34 i 8.54 % H; 10.23 i 10.35 % N.

### 5.1.26 Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1*H*-imidazol-3-i, **52**.



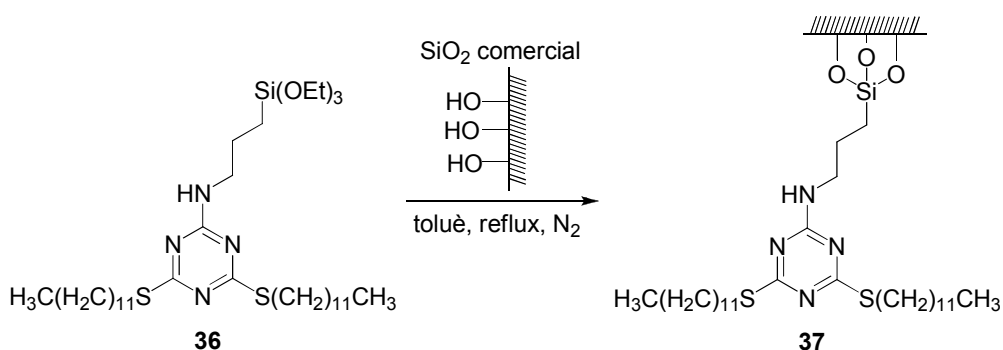
En un reactor tancat de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-(1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.70 g, 0.63 mmol), iodometà (5.9 mL, 95.15 mmol) i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) i s'escalfa a 70 °C. Passades 72 h, s'obre el reactor per tal d'evaporar l'excés de iodometà. S'afegeix èter, el sòlid es separa per filtració i es renta amb èter, obtenint-se 0.670 g (83% rdt.) d'un sòlid groguenc caracteritzat com **52**. **Fm:** C<sub>27</sub>H<sub>14</sub>F<sub>34</sub>IN<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm:** 1245.41; **Pf:** 186-188°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 10.98 (s, 1H), 8.11 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 4.36 (s, 3H), 3.57 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>); **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>):** 1559, 1471, 1202, 1144, 1090; **HR-EM: calculada per [M]<sup>+</sup>:** 1118.0142; **trobada:** 1118.0117.

### 5.1.27 Preparació del iodur de 1-(4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-2,3-dimetil-1*H*-imidazol-3-i, **55**.

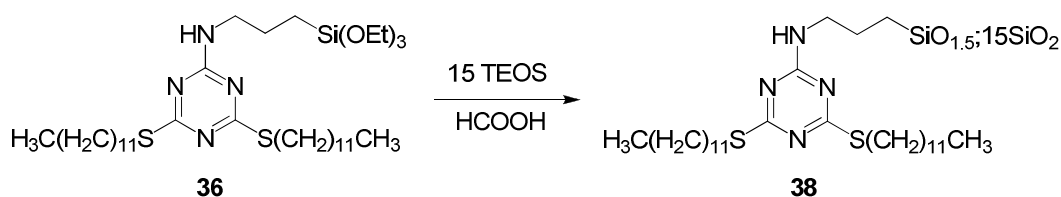


En un reactor tancat de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-(2-metil-1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.35 g, 0.31 mmol), iodometà (2.9 mL, 46.98 mmol) i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) i s'escalfa a 70 °C. Passades 72 h, s'obre el reactor per tal d'evaporar l'excés de iodometà. S'afegeix èter, el sòlid es separa per filtració i es renta amb èter, obtenint-se 0.289 g (72% rdt.) d'un sòlid groguenc caracteritzat com **55**. **Fm**: C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>F<sub>34</sub>IN<sub>5</sub>S<sub>2</sub>; **Mm**: 1259.44; **Pf**: 165-167°C; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 8.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.12 (s, 3H), 3.46 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 3H), 2.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); **IR (ATR) ν (cm<sup>-1</sup>)**: 1543, 1469, 1199, 1146; **HR-EM: calculada per [M]<sup>+</sup>**: 1132.0299; **trobada**: 1132.0270.

## 5.2 Preparació dels materials híbrids

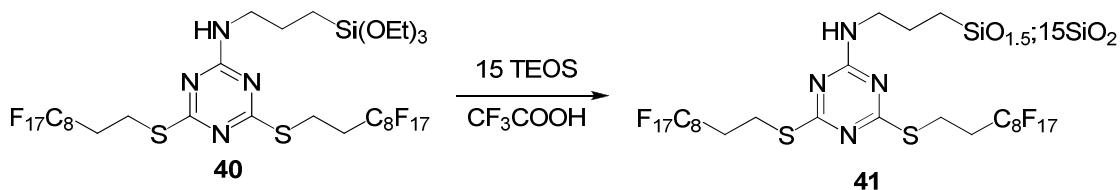
5.2.1 Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **37**.

En un tub Schlenk de 50 mL proveït d'agitació magnètica, introduïm **36** (0.292 g, 0.42 mmol) i es desgasca. S'afegeix toluè (15 mL, anhidre) i gel de sílice (0.390 g, silicagel ultrapura, 60-200  $\mu\text{m}$ , 60 Å). Es deixa refluir durant 24 h. El sòlid es separa per filtració i es renta tres cops amb toluè, 3 amb AcOEt, 3 amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i s'asseca al buit (0.402 g). **AE trobat:** 7.44 i 7.55 % C, 1.66 i 1.52 % H, 1.44 i 1.49 % N (0.263 mmol de lligand/g).

5.2.2 Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **38**.

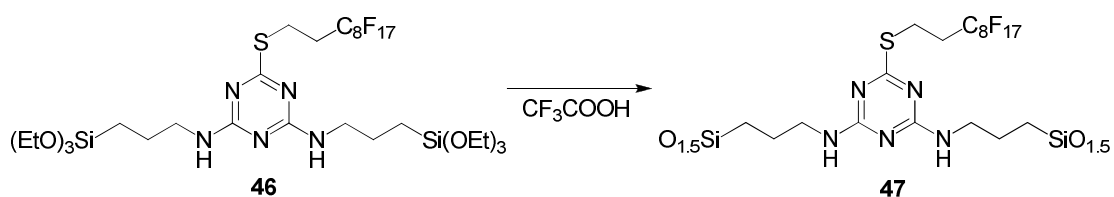
S'addiciona gota a gota àcid fòrmic (0.5 mL) sobre **36** (0.051 g, 0.07 mmol) i TEOS (0.238 g, 1.12 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i immediatament es forma el gel. Es deixa envellir durant 5 dies i s'evapora l'excés d'àcid. Es tritura el gel, es separa per filtració i es renta successivament tres cops amb els següents dissolvents:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH i  $\text{Et}_2\text{O}$ . El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.172 g). **AE trobat:** 21.22 i 21.19 % C, 3.56 i 3.86 % H, 3.31 i 3.30 % N (0.589 mmol de lligand/g).

## 5.2.3 Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 41.



S'addiciona gota a gota àcid trifluoroacètic (1.8 mL) sobre **36** (0.300 g, 0.24 mmol) i TEOS (0.767 g, 3.61 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i es deixa reposar. Passades dues hores s'observa gelificació. Es deixa envellir durant 5 dies i s'evapora l'excés d'àcid. Es tritura el gel, es separa per filtració i es renta successivament tres cops amb els següents dissolvents: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, EtOH i Et<sub>2</sub>O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.500 g). <sup>13</sup>C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 178.2, 161.8, 117.4-108.3, 60.2, 42.2, 31.4, 20.7, 16.2, 8.6; <sup>29</sup>Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -62.0 (T<sup>3</sup>), -90.2 (Q<sup>2</sup>), -98.8 (Q<sup>3</sup>), -108.2 (Q<sup>4</sup>); **AE trobat**: 14.02 i 14.29 % C, 1.27 i 1.30 % H, 2.47 i 2.46 % N (0.441 mmol de lligand/g).

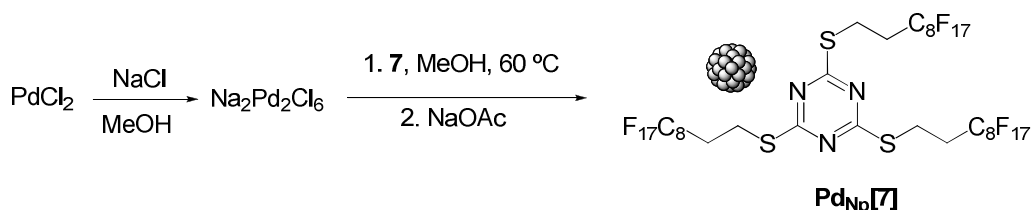
## 5.2.4 Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 47.



S'addiciona gota a gota àcid trifluoroacètic (0.25 mL) sobre **46** (0.50 g, 0.60 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i es deixa reposar. Ràpidament s'observa gelificació. Es deixa envellir durant 5 dies i s'evapora l'excés d'àcid. Es tritura el gel, es separa per filtració i es renta successivament tres cops amb els següents dissolvents: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, EtOH i Et<sub>2</sub>O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.396 g). <sup>13</sup>C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 178.3, 165.2, 156.80, 118.7-111.6, 44.1, 32.6, 23.1, 10.4; <sup>29</sup>Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -57.4 (T<sup>3</sup>), -66.2 (T<sup>4</sup>); **AE trobat**: 28.95 i 29.96 % C, 2.26 i 2.33 % H, 8.20 i 8.29 % N (1.180 mmol de lligand/g).

### 5.3 Preparació de nanopartícules metàl·liques.

#### 5.3.1 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **7** (Pd:7, 1:1).

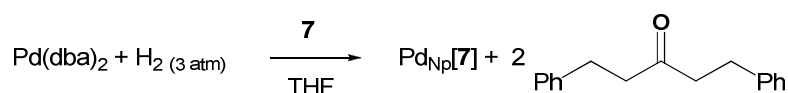


En un baló de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (12.5 mg, 0.07 mmol), NaCl (5.2 mg, 0.08 mmol) i metanol (1 mL) i es deixa a temperatura ambient durant 24 h per formar Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (7 mL). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix **7** (0.100 mg, 0.07 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (38.2 mg, 0.47 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint-se un sòlid negre. **AE trobat:** 7.30 % Pd. **TEM:** 1.7 ± 0.3 nm.

#### 5.3.2 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **7** (Pd:7, 2:1).

En un baló de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (59.7 mg, 0.33 mmol), NaCl (19.6 mg, 0.34 mmol) i metanol (2 mL) i es deixa a temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (18 mL). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix **7** (0.250 mg, 0.16 mmol) i s'escalfa a 60°C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (191.3 mg, 2.33 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint-se un sòlid negre. **AE trobat:** 11.87 % Pd. **TEM:** 2.7 ± 0.8 nm.

#### 5.3.3 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **7** (Pd:7, 1:1). Aproximació organometàlica.

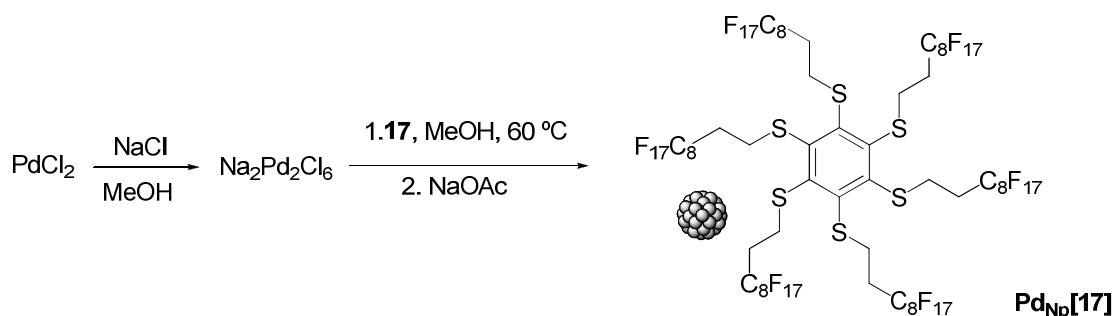


En l'ampolla de Fischer–Porter proveïda d'agitació magnètica s'afegeix **7** (0.10 g, 0.07 mmol) i Pd(dba)<sub>2</sub> (15,5% de Pd, 0.05 g, 0.07 mmol), es fan cicles buit/argó i es dissol en THF (15 mL, anhidre) prèviament desgasat. Es purga tres vegades amb H<sub>2</sub>(g) i es carrega amb H<sub>2</sub> a 3 atmosferes de pressió. Es deixa a temperatura ambient durant 24



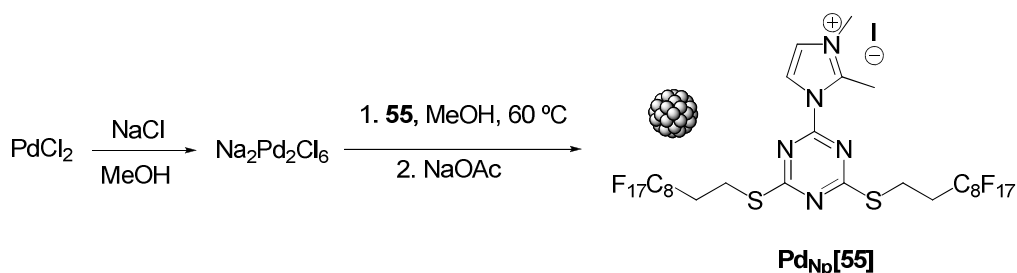
h, i es tornen a fer cicles buit/H<sub>2</sub>(g) i es torna a carregar amb H<sub>2</sub> a 3 atmosferes de pressió. Passades 24 h més, s'elimina l'excés d'H<sub>2</sub>(g) i el sòlid resultant es renta amb èter, obtenint-se un sòlid marró. **AE trobat:** nd. **TEM:** 1.7 ± 0.3 nm.

### 5.3.4 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 17 (Pd:17, 1:1).



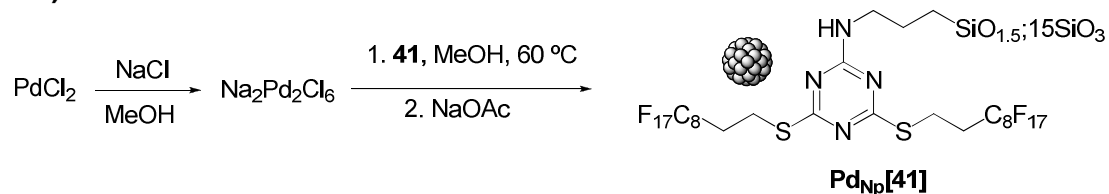
En un baló de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (9.3 mg, 0.05 mmol), NaCl (3.5 mg, 0.06 mmol) i metanol (1 mL) i es deixa a temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (9 ml). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix 17 (0.150 mg, 0.05 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (29.2 mg, 0.35 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint-se un sòlid negre. **AE trobat:** 3.24 % Pd. **TEM:** 1.6 ± 0.2 nm.

### 5.3.5 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 55 (Pd:55, 1:1).



En un baló de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (21.4 mg, 0.12 mmol), NaCl (7.0 mg, 0.13 mmol) i metanol (1 mL) i es deixa a temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (11 mL). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix 55 (0.150 mg, 0.12 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (68.0 mg, 0.83 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint-se un sòlid negre. **AE trobat:** nd. **TEM:** 1.7 ± 0.3 nm.

### 5.3.6 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **41** (Pd:41, 1:1).

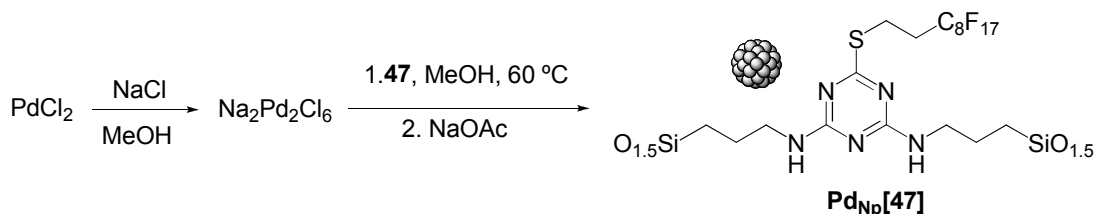


En un baló de 5 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (17.0 mg, 0.10 mmol), NaCl (6.6 mg, 0.11 mmol) i metanol (1 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (9 mL). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix **41** (199.9 mg, 0.09 mmol de monòmer) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (56.0 mg, 0.68 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 3.95 % Pd. **TEM:** 4 ± 1 nm.

### 5.3.7 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **41** (Pd:41, 1:10).

En un baló de 5 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (3.1 mg, 0.02 mmol), NaCl (1.4 mg, 0.02 mmol) i metanol (1 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (9 mL). A la solució de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] s'afegeix **41** (350.6 mg, 0.16 mmol de monòmer) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (10.2 mg, 0.68 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid groguenc. **AE trobat:** 0.54 % Pd. **TEM:** 6 ± 2 nm.

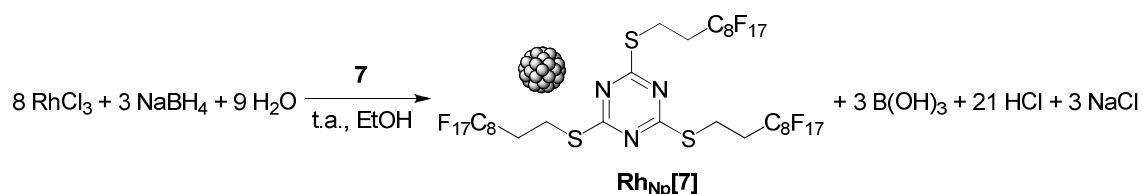
### 5.3.8 Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per **47** (Pd:47, 1:1).



En un baló de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix PdCl<sub>2</sub> (34.1 mg, 0.19 mmol), NaCl (11.1 mg, 0.19 mmol) i metanol (2 mL) i es deixa agitant a

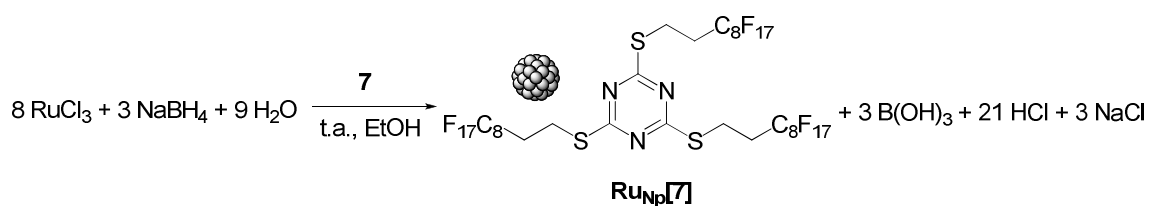
temperatura ambient durant 24 h. Es filtra a través de llana de vidre i es dilueix amb metanol (18 mL). A la solució de  $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$  s'afegeix **7** (150.2 mg, 0.18 mmol de monòmer) i s'escalfa a 60 °C durant 24 h. S'afegeix acetat sòdic (111.0 mg, 1.35 mmol) i es deixa refredar durant 180 min. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 12.5 % Pd. **TEM:**  $4 \pm 1$  nm.

### 5.3.9 Preparació de nanopartícules de rodi(0) estabilitzades per **7** (Rh:7, 1:1).

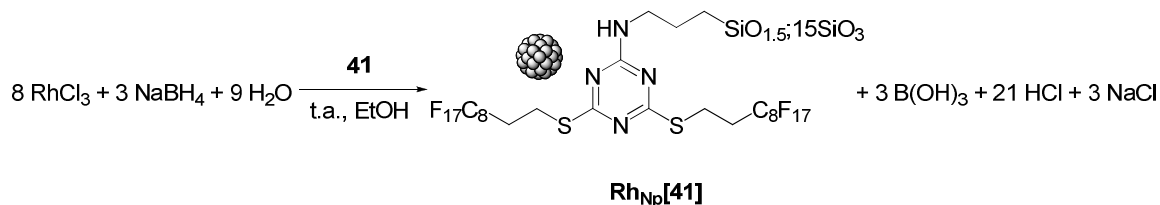


En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **7** (100.0 mg, 0.07 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (17.2 mg 0.07 mmol) en d'aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de  $\text{NaBH}_4$  (7.9 mg, 0.21 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent, afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 2.41 % Rh. **TEM:** < 1 nm.

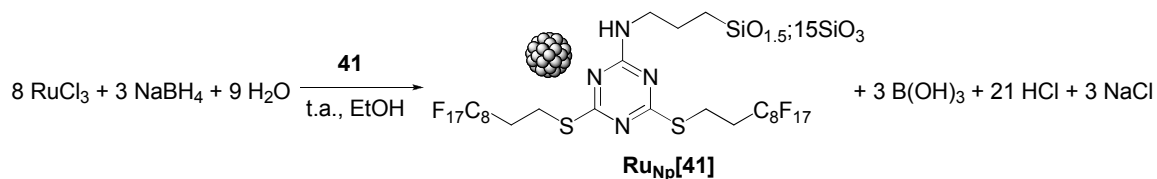
### 5.3.10 Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **7** (Ru:7, 1:1).



En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **7** (101.0 mg, 0.07 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de  $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (16.9 mg, 0.07 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de  $\text{NaBH}_4$  (7.6 mg, 0.20 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent, afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 2.04 % Ru. **TEM:** < 2 nm.

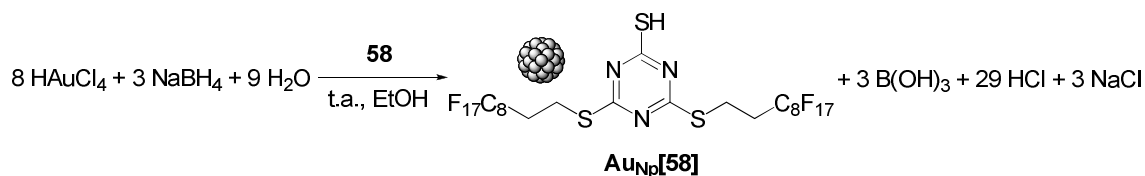
5.3.11 Preparació de nanopartícules de rodi(0) estabilitzades per **41** (Rh:**41**, 1:1).

En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **41** (101.1 mg, 0.04 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.0 mg, 0.04 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de  $\text{NaBH}_4$  (7.9 mg, 0.14 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent, afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 1.51 % Rh. **TEM:** < 1 nm.

5.3.12 Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **41** (Ru:**41**, 1:1).

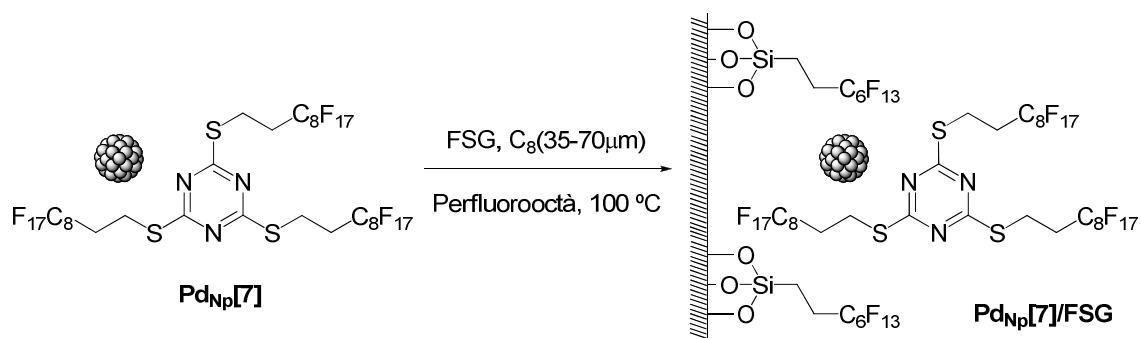
En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **41** (103.0 mg, 0.05 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de  $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (10.6 mg, 0.05 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de  $\text{NaBH}_4$  (5.0 mg, 0.13 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent, afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 2.04 % Ru. **TEM:** < 2.5 nm.

### 5.3.13 Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per **58** (Au:**58**, 1:1).



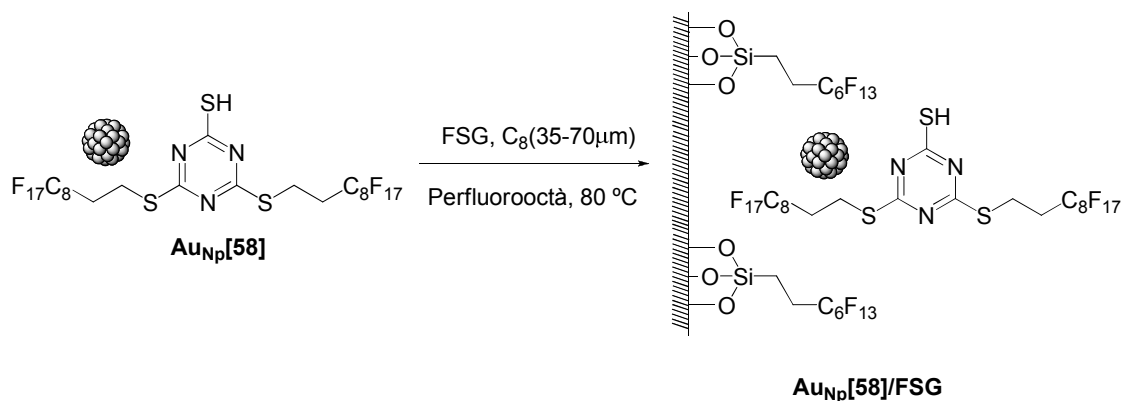
En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **58** (100.5 mg, 0.09 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10.6 mg, 0.09 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de  $\text{NaBH}_4$  (11.0 mg, 0.29 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent, afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 16.05 % Au. **TEM:**  $2.9 \pm 0.7$  nm.

### 5.3.14 Adsorció de les nanopartícules de pal·ladi(0) en un gel de sílice fluorat, $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]/\text{FSG}$ .



Es dissol  $\text{Pd}_{\text{Np}}[\mathbf{7}]$  (20 mg) en perfluorooactà (10 mL) a 100 °C durant 14 h, a continuació, s'afegeix gel de sílice fluorada (1 g, FSG,  $\text{C}_8$ , 34-70 $\mu\text{m}$ ) i es deixa agitant 1 h. Passat aquest temps, s'evapora el dissolvent i s'asseca el material al buit. **TEM:**  $1.5 \pm 0.7$  nm

### 5.3.15 Adsorció de les nanopartícules d'or(0) en un gel de sílice fluorat, $\text{Au}_{\text{Np}}[58]/\text{FSG}$ .

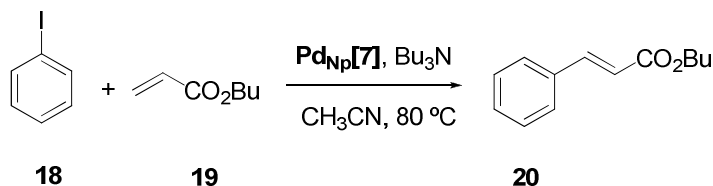


Es dissol  $\text{Au}_{\text{Np}}[58]$  (20 mg) en perfluorooactà (10 mL) a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durant 8 h, a continuació, s'afegeix gel de sílice fluorada (500 mg, FSG,  $\text{C}_8$ , 34-70 $\mu\text{m}$ ) i es deixa agitant una hora. Passat aquest temps, s'evapora el dissolvent i s'asseca el material al buit. **TEM**:  $1.9 \pm 0.3\text{ nm}$  (majoritaria) i  $6 \pm 2\text{ nm}$ .

## 5.4 Catàlisi

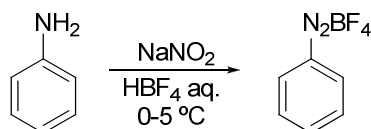
### 5.4.1 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per Pd<sub>Np</sub>[7].

#### 5.4.1.1 Reacció de Mizoroki-Heck catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[7]. Preparació de cinnamat de butil.<sup>151</sup>



En un reactor tancat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **Pd<sub>Np</sub>[7]** (10.0 mg, 0.011 mmol de Pd), Bu<sub>3</sub>N (0.13 mL, 0.55 mmol), acrilat de butil (0.059 mL, 0.41 mmol) i iodobenzè (0.03 mL, 0.27 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (3 mL) i s'escalfa a 80 °C. La reacció es segueix per CG. Quan s'ha consumit el iodobenzè, es centrifuga i el catalitzador es renta dues vegades amb CH<sub>3</sub>CN i s'asseca per usar-lo en un nou cicle. De la fase orgànica s'evapora el dissolvent i el cru es dissol en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, es renta per duplicat amb HCl 1M i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El producte es cromatografia a través de columna amb gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (9.5/0.5) obtenint-se 0.37 g (68% rdt) de **20**. **Fm:** C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>; **Mn:** 204,26; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.69 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.39 (m, 3H), 6.45 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 4.21 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

#### 5.4.1.2 Preparació de tetrafluoroborat de benzendiazoni.

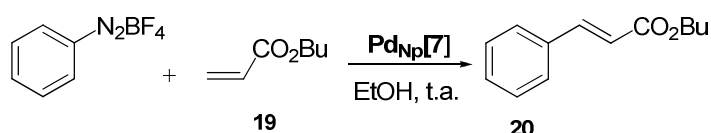


En un vas de precipitats de 50 mL de capacitat, es dissol anilina (2.5 mL, 27.38 mmol) en HBF<sub>4</sub> 25% (18 mL, 186.54 mmol). La dissolució es refreda en un bany d'aigua-gel. S'afegeix lentament una dissolució de NaNO<sub>2</sub> (1.90 g, 27.54 mmol) en aigua (4 mL), mantenint la temperatura al voltant de 7 °C. Un cop finalitzada l'addició es deixa uns minuts més abans de donar per finalitzada la reacció. Es sòlid es separa per filtració i es renta amb una dissolució freda de HBF<sub>4</sub> 5% (5mL), etanol fred (10 mL) i èter dietílic fred (3 x 10 mL) i s'asseca al buit, obtenint 4.32 g (82% rdt.) de sòlid blanc-rosat que

<sup>151</sup> Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; de Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallibera, A. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1584.

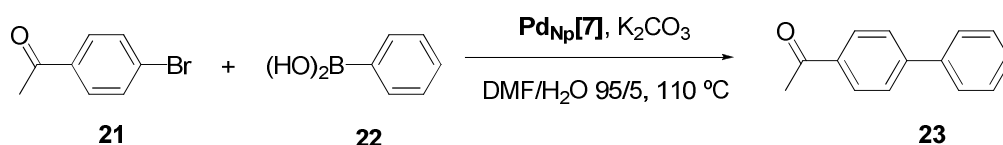
es guarda sota atmosfera de nitrogen al congelador. **Fm:** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>; **Mm:** 191.92; **Pf:** 90-93°C (lit:<sup>152</sup> 100-101°C) **IR (ATR) v (cm<sup>-1</sup>):** 3107, 2295, 1570, 1461, 1024.

#### 5.4.1.3 Reacció de Mizoroki-Heck amb sals de diazoni catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[7].



En un baló de dues boques de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i en un bany d'aigua-gel, s'introdueix tetrafluoroborat de benzendiazoni (0.064 g, 0.33 mmol), Pd<sub>Np</sub>[7] (0.015 g, 0.017 mmol de Pd) i s'addiciona EtOH (6 mL) i acrilat de butil (0.08 mL, 0.50 mmol). Es deixa agitant a temperatura ambient. En una sortida del baló es col·loca un bombollejador per seguir el despreniment de N<sub>2</sub>. Tot i no observar despreniment, per CG s'observa la formació de producte final. Passades 24 h escalfem la reacció fins a 40 °C i deixem 48 h més. Aturem la reacció i mitjançant centrifugació es separen les nanopartícules. Al cru de reacció s'addiciona una dissolució saturada de NaHCO<sub>3</sub> i la mescla resultant s'extreu amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca amb sulfat sòdic anhidre. S'evapora el dissolvent. El producte obtingut es purifica mitjançant cromatografia a través de columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà/ AcOEt (9.5: 0.5). S'obtenen 0.037 g (54% rdt.) de **20**.

#### 5.4.1.4 Reacció de Suzuki catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[7]. Preparació de 4-fenilacetofenona.<sup>153</sup>



En un baló de 25 mL proveït d'agitació magnètica, s'introdueix Pd<sub>Np</sub>[7] (0.008 g, 0.010 mmol de Pd), p-CH<sub>3</sub>CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br (0.351 g, 1.76 mmol), (HO)<sub>2</sub>B-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (0.323 g, 2.65 mmol) en DMF/H<sub>2</sub>O 95/5 (3.5 mL). Sobre aquesta suspensió s'addiciona K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.495 g, 3.58 mmol) i s'escalfa a 110 °C. La reacció es segueix per CG. Passades 4 hores s'assoleix el 99% de conversió. S'afegeix AcOEt i es centrifuga. El sòlid resultant que

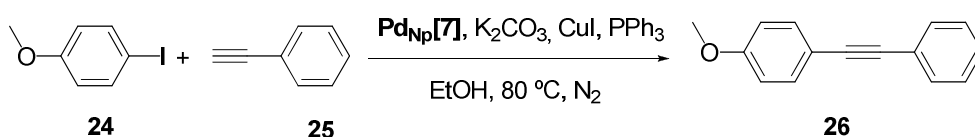
<sup>152</sup> Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1559.

<sup>153</sup> Rosa, G. R.; Rosa, C. H.; Rominger, F.; Dupont, J.A.; Monteiro, L.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1947



corresponent a una barreja del catalitzador i la base, es va rentar amb H<sub>2</sub>O i acetona. El sòlid negre s'asseca i s'usa per un nou cicle. S'afegeix H<sub>2</sub>O sobre la fase orgànica i es filtra, obtenint-se 0.315 g (91% rdt.) de **23**. **Fm:** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O; **Mn:** 196,26; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.66 (m, 4H), 7.44 (m, 3H), 2.63 (s, 3H).

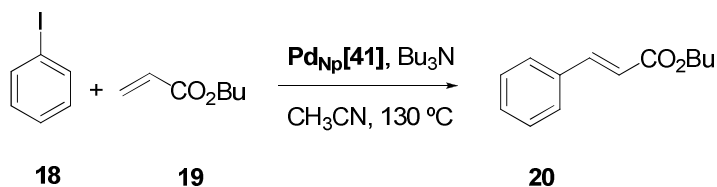
#### 5.4.1.5 Reacció de Sonogashira catalitzada per Pd<sub>Np</sub>[7]. Preparació del 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè.<sup>154</sup>



En un reactor tancat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de N<sub>2</sub>, s'introdueix Pd<sub>Np</sub>[7] (0.007 g, 0.009 mmol de Pd), 4-iodoanisole (0.200 g, 0.85 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.240 g, 1.74 mmol), CuI (0.003 g, 0.016 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.004 g, 0.015 mmol), fenilacetilè (0.10 mL, 0.91 mmol) i undecà com a patró intern (0.19 mL, 0.85 mmol). S'afegeix EtOH (4 mL, desgasat) i s'escalfa a 80 °C. La reacció es segueix per CG. Les nanopartícules i les sals inorgàniques es separen per centrifugació i s'usen en el següent cicle (en els cicles posterior s'addicionen 0.12 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O, s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i s'evapora el dissolvent, obtenint-se 0.127 g de **26** (81% rdt.). **Fm:** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O; **Mn:** 208,26; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.51 (m, 4H), 7.36 (m, 3H), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

#### 5.4.2 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per Pd<sub>Np</sub>[41].

##### 5.4.2.1 Reacció de Mizoroki-Heck



En un reactor tancat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix Pd<sub>Np</sub>[41] (2.9 mg, 0.001 mmol de Pd), Bu<sub>3</sub>N (0.026 mL, 0.11 mmol), acrilat de butil (0.012 mL, 0.081 mmol), iodobenzè (0.006 mL, 0.053 mmol) i undecà (0.113 mL, 0.053 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (0.8 mL) i s'escalfa a 130 °C. La reacció es segueix per CG. El catalitzador es separa per filtració, es renta amb CH<sub>3</sub>CN i s'asseca per ser usat en un nou cicle. El filtrat

<sup>154</sup> Li, P.; Wang, L.; Li, H. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8633.

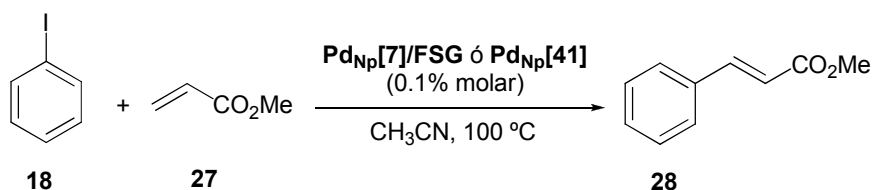
s'evapora i s'extreu amb AcOEt/H<sub>2</sub>O. La fase orgànica s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i el dissolvent s'evapora. El residu es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice a pressió (hexà/AcOEt 95/5), obtenint-se 10.6 mg de **20** (97% rdt).

#### 5.4.3.2 Reacció de Mizoroki-Heck sota calefacció per microones

En un reactor de microones, s'afegeix **Pd<sub>Np</sub>[41]** (2.8 mg, 0.001 mmol de Pd), Bu<sub>3</sub>N (0.026 mL, 0.11 mmol), acrilat de butil (0.012 ml, 0.081 mmol), iodobenzè (0.006 ml, 0.053 mmol) i undecà (0.121 mL, 0.053 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (0.8 mL) i s'escalfa a 130 °C. Passades 3 h el catalitzador es separa per filtració, es renta amb CH<sub>3</sub>CN i s'asseca per ser usat en un nou cicle.

#### 5.4.3 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG o Pd<sub>Np</sub>[41].<sup>155</sup>

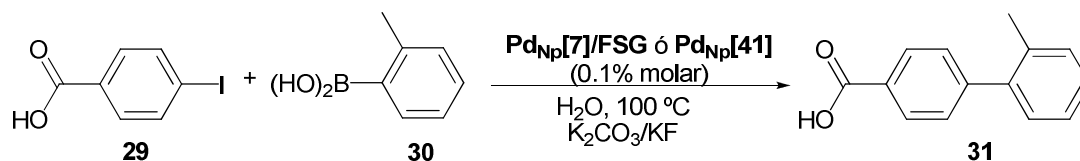
##### 5.4.3.1 Procediment general per la reacció de Heck catalitzada per 0.1% molar de Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG o de Pd<sub>Np</sub>[41].



En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueixen **Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG** (40 mg) o **Pd<sub>Np</sub>[41]** (3 mg), iodobenzè (204 mg, 1 mmol), Et<sub>3</sub>N (303 mg, 3 mmol) i acrilat de metil (172 mg, 2 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (2 mL). Es deixa agitant durant 24 h a 100 °C. Un cop es refreda la solució, aquesta es centrifuga, el líquid es decanta, s'extreu amb AcOEt, i la fracció orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S'evapora el dissolvent i el residu es purifica per cromatografia a través de columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (9.6/0.4), obtenint-se 133 mg de producte **28** (82% rdt.). **Fm:** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>0</sub>; **Mn:** 162.19; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.71 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 7.53-7.38 (m, 5H), 6.45 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H).

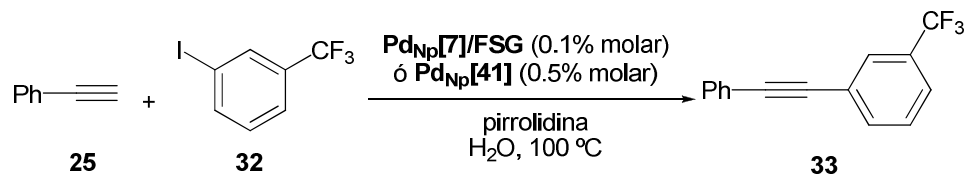
<sup>155</sup> Experiments realitzats per el Dr. Alessandro Prastaro (*La Sapienza*, Roma).

### 5.4.3.2 Procediment general per la reacció de Suzuki catalitzada per 0.1% molar de Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG o de Pd<sub>Np</sub>[41].



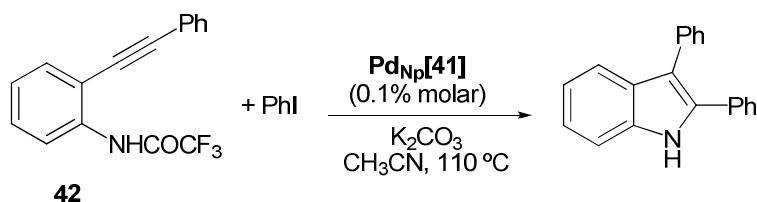
En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueix Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG (40 mg) o Pd<sub>Np</sub>[41] (3 mg), àcid 4-iodobenzoic (248 mg, 1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (276 mg, 2 mmol), KF (116.2 mg, 2 mmol) i àcid 2-tolilborònic (136 mg, 1 mmol) en aigua (2 mL). Es deixa agitant durant 5 h per Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG ó 3 h per Pd<sub>Np</sub>[41] a 100 °C. Un cop es refreda la solució, aquesta es centrifuga, el líquid es decanta, s'extreu amb AcOEt, i la fracció orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S'evapora el dissolvent i el residu es purifica per cromatografia a través de columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (9.6/0.4), obtenint-se 210 mg de producte **31** (99% rdt.). **Fm**: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; **Mn**: 212,24; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, DMSO) δ (ppm)**: 8.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.33-7.21 (m, 4 H), 2.24 (s, 3H).

### 5.4.3.3 Procediment general per la reacció de Sonogashira catalitzada per 0.1% molar de Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG ó 0.5% molar de Pd<sub>Np</sub>[41].



En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueix Pd<sub>Np</sub>[7]/FSG (40 mg) o Pd<sub>Np</sub>[41] (15 mg), 3-(trifluorometil)iodobenzè (272 mg, 1 mmol), pirrolidina (142 mg, 2 mmol) i fenilacetilè (102 mg, 1 mmol) en aigua (2 mL). Es deixa agitant durant 3 h a 100 °C. Un cop es refreda la solució, aquesta es centrifuga, el líquid es decanta, s'extreu amb AcOEt, i la fracció orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S'evapora el dissolvent i el residu es purifica per cromatografia a través de columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (9.6/0.4), obtenint-se 233.7 mg de producte **33** (95% rdt.). **Fm**: C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>; **Mn**: 246,23; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 7.84 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.61 (m, 3H), 7.51 (m, 1H), 7.41 (m, 3H).

#### 5.4.3.4 Procediment general per a la preparació d'indols 2,3-disubstituïts en presència de 0.1% molar de Pd<sub>Np</sub>[41].

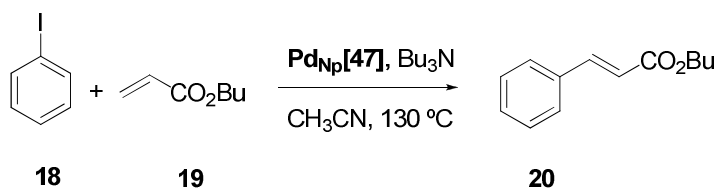


En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueix **Pd<sub>Np</sub>[41]** (3 mg), 2,2,2-trifluoro-N-(2-(feniletinil)fenil)acetamida (289 mg, 1mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (276 mg, 2 mmol) i iodobenzè (204 mg, 1 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (2 mL). Es deixa agitant durant 9 h a 100 °C. Un cop es refreda la solució, aquesta es centrifuga, el líquid es decanta, s'extreu amb AcOEt, i la fracció orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S'evapora el dissolvent i el residu es purifica per cromatografia a través de columna de gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (0.6/0.4), obtenint-se 221 mg del corresponent indol (82% rdt.). **Fm:** C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N; **Mn:** 269,34; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.20 (s, 1 H), 7.70 (m, 1 H), 7.58-7.11 (m, 13H).

**Procediment de reciclatge:** La mescla es refreda a temperatura ambient, es centrifuga i es decanta el líquid. El material catalític es renta amb metanol (4 x 3 mL) i la suspensió resultant es centrifuga i es decanta el solvent. El sòlid s'asseca al buit (60 °C durant 2 h) i el material es reutilitza en el següent cicle.

#### 5.4.4 Reaccions d'acoblament C-C catalitzades per Pd<sub>Np</sub>[47].

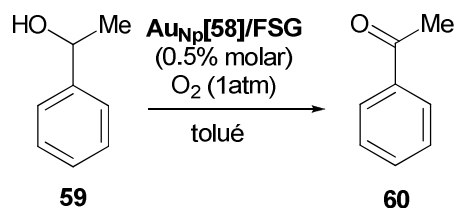
##### 5.4.2.1 Reacció de Mizoroki-Heck amb Pd<sub>Np</sub>[47] com a catalitzador



En un reactor tancat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **Pd<sub>Np</sub>[47]** (4.6 mg, 0.0005 mmol de Pd), Bu<sub>3</sub>N (0.128 mL, 0.54 mmol), acrilat de butil (0.058 mL, 0.40 mmol), iodobenzè (0.030 mL, 0.27 mmol) i undecà (0.06 mL, 0.27 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (4 mL). El reactor s'escalfa a 130 °C durant 24 h. La conversió es determina per CG. El catalitzador es separa per filtració, es renta amb CH<sub>3</sub>CN i s'asseca per ser usat en un nou cicle.

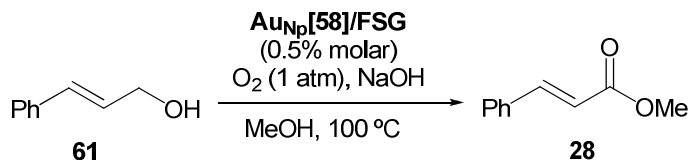
### 5.4.5 Oxidacions catalitzades per Au<sub>Np</sub>[58]/FSG

#### 5.4.5.1 Preparació de l'acetofenona<sup>156</sup>. (Procediment general)<sup>157</sup>



En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueix **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG** (15 mg), 1-feniletanol (122 mg, 1 mmol), <sup>t</sup>BuONa (192.2 mg, 2 mmol), bifenil (50 mg, patró intern) i toluè (2 mL). Es deixa agitant a 100 °C sota atmosfera d'oxigen, utilitzant globus d'oxigen. La reacció es segueix per HPLC, amb una columna RP18-5mm i usant com a eluent una mescla de dissolvents CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 70:30 (v/v), obtenint-se un 89% de rendiment a les 48 h. Un cop ha acabat la reacció, es refreda el cru, es centrifuga i es decanta. El material catalític es renta successivament amb metanol i aigua a 100 °C, s'asseca al buit i s'utilitza pel cicle següent. **Fm:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O; **Mm:** 120,15; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.57 (s, 3H).

#### 5.4.5.2 Esterificació oxidativa d'alcohols catalitzada per Au<sub>Np</sub>[58]/FSG.



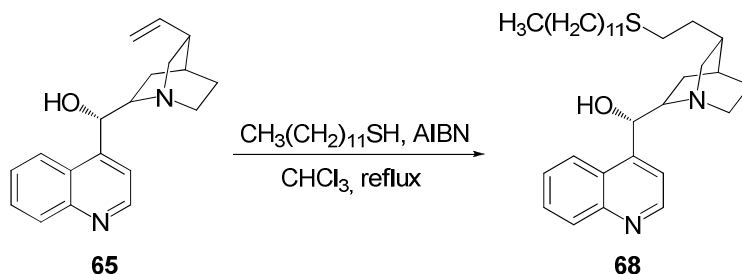
En un tub del reactor amb agitació orbital, s'introdueix **Au<sub>Np</sub>[58]/FSG** (15 mg), alcohol cinamílic (134 mg, 1 mmol), NaOH (80 mg, 2 mmol), bifenil (50 mg, patró intern) i toluè (2 mL) i es deixa a 100 °C sota atmosfera d'oxigen. La reacció es controla per HPLC i després de 24 h s'observa cinamat de metil amb un 89% de rendiment. **Fm:** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; **Mm:** 162.19 g/mol; **<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.72 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.40 (m, 3H), 6.47 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H).

<sup>156</sup> Dohi, T.; Takenaga, N.; Goto, A.; Fujioka, H.; Kita, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7365.

<sup>157</sup> Per fer les referències dels productes d'oxidació s'han emprat productes comercials, per aquest motiu no s'han caracteritzat els productes i només s'explica un a mode d'exemple.

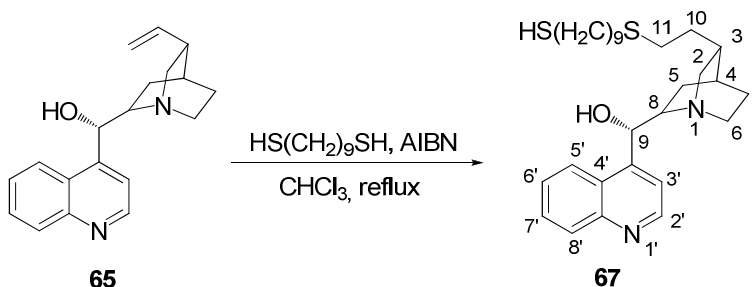
### 5.5 Preparació de nanopartícules metàl·liques com a suport d'oganocatalitzadors.

#### 5.5.1 Preparació de 11-dodeciltio-10,11-dihidrocinconina, 68.



En un tub Schlenk de 25 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, s'introdueix cinconina (0.10 g, 0.34 mmol), AIBN (0.014 g, 0.09 mmol) i dodecantiol (0.65 mL, 2.72 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (4 mL, anhidre) i s'escalfa a reflux. Passades 48 h, deixem refredar i s'evapora el dissolvent. El cru es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice a pressió eluint amb  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$  (38/1/1). Obtenint 0.11 g (64% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **68**. **Fm:**  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{OS}$ ; **Mm:** 496,79; **Pf:** 136-139°C;  **$^1\text{H-RMN}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8.79 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H), 8.01 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H), 7.55 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.24 (m, 2H), 5.93 (s, 1H), 3.44 (m, 1H), 2.95 (m, 3H), 2.70 (m, 1H), 2.45 (t,  $J = 7.38$  Hz, 4H), 2.07 (t,  $J = 11.16$  Hz, 1H), 1.77 (m, 2H), 1.69 (s, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.24 (m, 19H), 0.97 (m, 1H), 0.65 (m, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 150.3, 149.1, 148.2, 130.4, 129.3, 127.0, 125.6, 123.1, 118.7, 70.6, 60.3, 50.8, 50.1, 34.4, 32.6, 32.2, 30.5, 30.3, 30.0, 29.9, 29.9, 29.6, 29.6, 29.3, 26.4, 23.0, 20.0, 14.4; **IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2920, 2851, 1461, 1117, 763; **HR-EM: calculada per  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :** 497.3560; **trobada:** 497.3565.

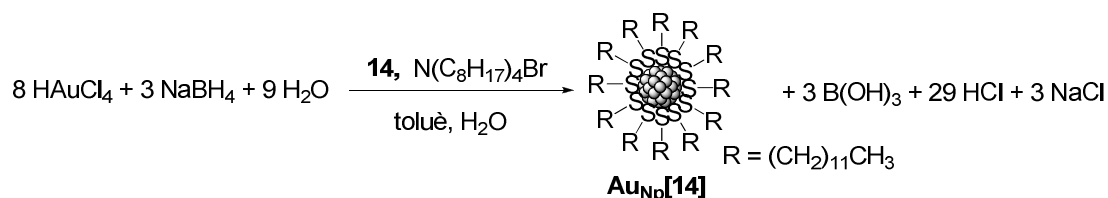
#### 5.5.2 Preparació de 11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihidrocinconina, 67.



En un tub Schlenk de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, s'introdueix cinconina (0.20 g, 0.68 mmol), AIBN (0.028 g, 0.17 mmol) i 1,9-nonanditiol (1.11 mL, 5.49 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (16 mL, anhidre) i s'escalfa a reflux. Passades 24 h, deixem refredar i s'evapora el dissolvent. El cru es purifica per

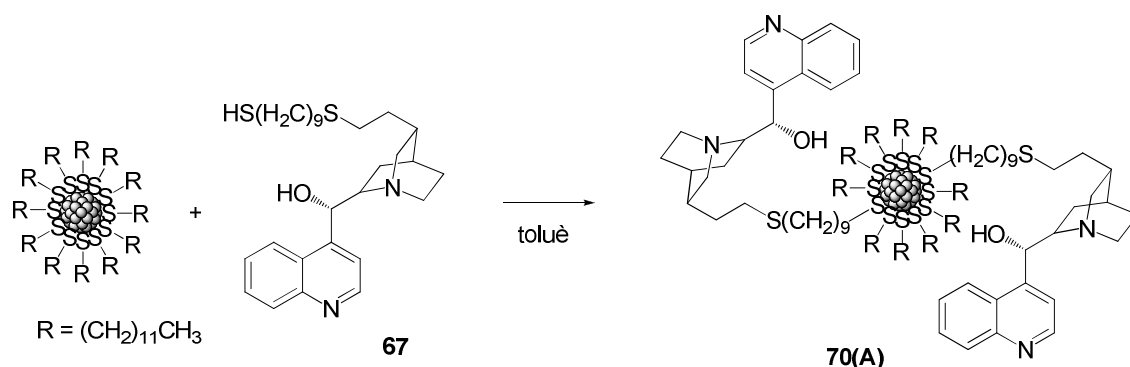
cromatografia en columna amb gel de sílice a pressió eluint amb  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$  (38/1/1). Obtenint 0.11 g (64% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **67**. **Fm:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OS}_2$ ; **Mm:** 486,78; **Pf:** 146-148°C;  **$^1\text{H-RMN}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8.87 (d,  $J = 4.7$  Hz, 1H,  $\text{C}_{(2)}\text{H}$ ), 8.08 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{C}_{(8)}\text{H}$ ), 7.92 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ), 7.64 (m, 2H,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$  i  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ), 7.38 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{C}_{(7)}\text{H}$ ), 5.8 (s, 1H,  $\text{C}_{(9)}\text{H}$ ), 3.25 (m, 1H), 3.05 (m, 1H,  $\text{C}_{(8)}\text{H}$ ), 2.94 (m, 2H), 2.70 (m, 1H), 2.48 (m, 6H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.01 (t,  $J = 11.0$  Hz, 1H,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$  i  $\text{C}_{(4)}\text{H}$ ), 1.57 (m, 7H), 1.24 (m, 10H), 1.09 (m, 1H,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 150.3, 149.6, 148.3, 130.4, 129.2, 126.9, 125.8, 123.1, 118.6, 71.5, 60.3, 51.0, 50.3, 34.8, 34.3, 32.6, 32.5, 30.5, 29.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 28.6, 27.0, 26.6, 24.9, 20.5; **IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2919, 2851, 1462, 1107, 759; **HR-EM: calculada per  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :** 487.2811; **trobada:** 487.2819.

### 5.5.3 Preparació de les nanopartícules d'or estabilitzades pel dodecantiol, $\text{Au}_{\text{Np}}[\mathbf{14}]$ .



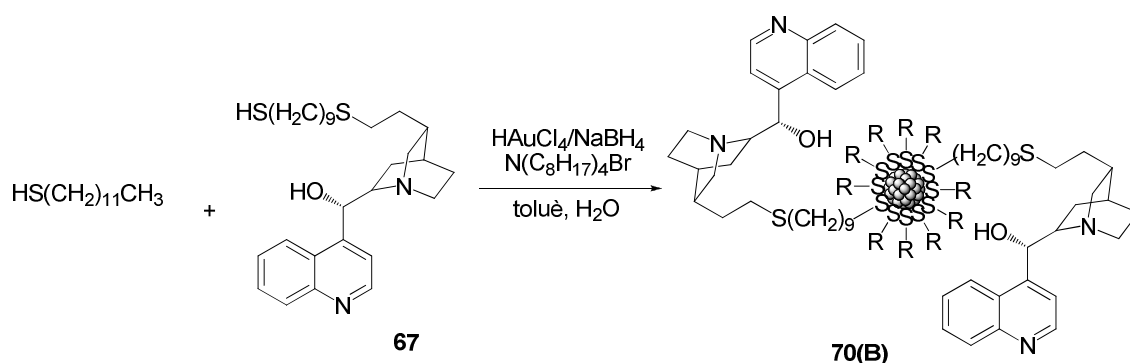
En un baló de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica s'introdueix  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  (1.84 g, 3.36 mmol) i toluè (14 mL). Sobre aquesta solució s'afegeix una dissolució de  $\text{HAuCl}_4$  (0.36 g, 0.91 mmol) en  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL). S'agiten les dues fases fins que el  $\text{HAuCl}_4$  es transfereix a la fase orgànica. A continuació, s'afegeix dodecantiol (0.20 ml, 0.83 mmol). Gota a gota s'afegeix una solució de  $\text{NaBH}_4$  (0.381 g, 10.07 mmol) en un període d'una hora. Passades 3 h, es separen les dues fases, i es redueix el volum de la fase orgànica deixant uns 10 mL. Afegim EtOH (400 mL) i deixem tota la nit a  $-18$  °C. El precipitat es separa per filtració i es renta amb EtOH. El producte es dissol en toluè (10 mL), i es torna a precipitar amb EtOH (400 mL) a  $-18$  °C.  **$^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** es veuen dos singlet eixamplats a 1.30 i 0.91( $\text{CH}_3$ ). **TEM:**  $2.4 \pm 0.4$  nm.

## 5.5.4 Preparació de 70(A).



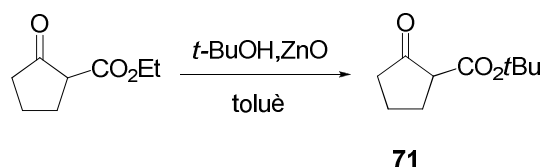
En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen, introdueix  $\text{Au}_{\text{NP}}[14]$  (0.080 g) i **67** (0.08 g) i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 3 dies. S'evapora el dissolvent, i s'extreu l'excés de tiol en un Soxhlet amb  $\text{CHCl}_3$  durant una nit. Es dissol el producte amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i s'evapora el dissolvent obtenint-se 0.11 g de **70(A)**. **AE trobat:** 32.50 i 32.65 % C, 4.38 i 4.45 % H, 2.40 i 2.33 % N (0.82 mmol de **67/g** de **70(A)**).

## 5.5.5 Preparació de 70(B).



En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica s'introdueix  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  (0.72 g, 1.31 mmol) i toluè (15 mL). Sobre aquesta solució s'afegeix una dissolució de  $\text{HAuCl}_4$  (0.13 g, 0.33 mmol) en  $\text{H}_2\text{O}$  (11 mL). S'agiten les dues fases fins que el  $\text{HAuCl}_4$  es transfereix a la fase orgànica. A continuació, s'afegeix dodecantiol (0.04 mL, 0.17 mmol) i **67** (0.08 g, 0.17 mmol) en toluè (14 mL). Gota a gota s'afegeix una solució de  $\text{NaBH}_4$  (0.15 g, 3.97 mmol) en un període d'una hora. Passades 3 h, s'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH. El sòlid es filtra i es renta amb EtOH i acetona, obtenint-se 0.09 g de **70(B)**. **TEM:**  $1.6 \pm 0.3$  nm.



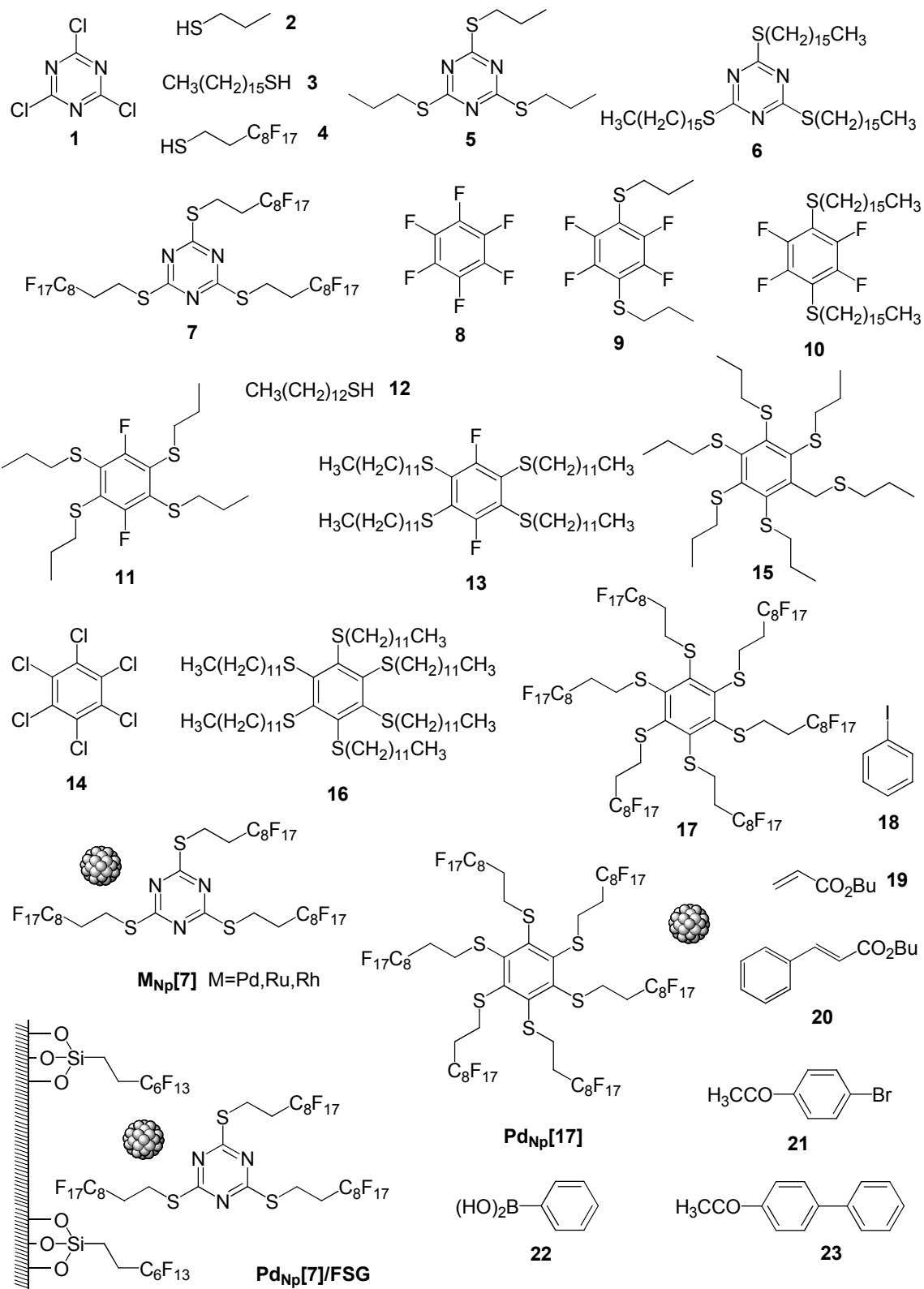
5.5.6 Preparació de 2-oxociclopentancarboxilat de *t*-butil, **71**.<sup>158</sup>

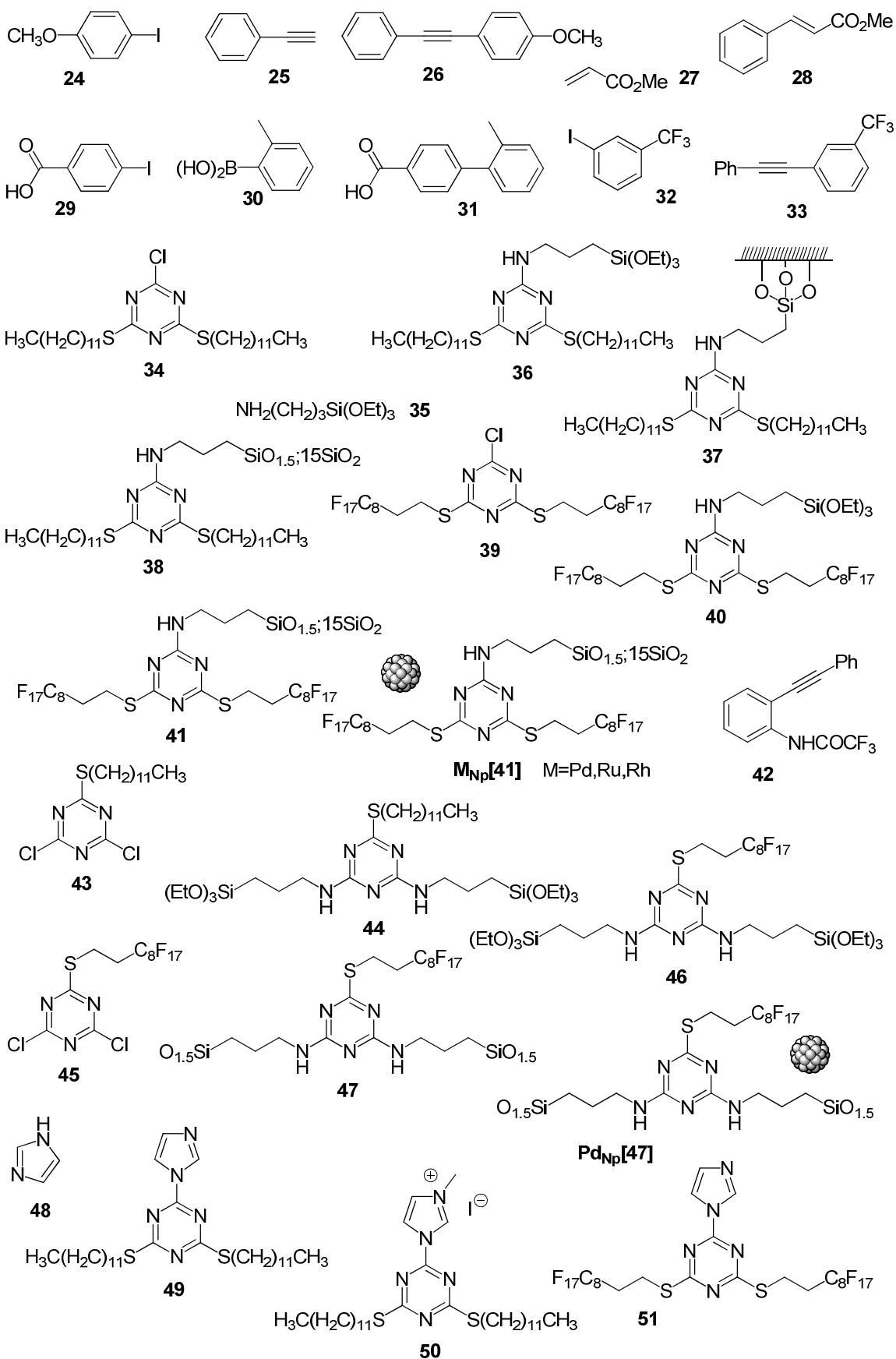
En un baló de 25 mL proveït d'agitació magnètica introduïm ZnO (0.22 g, 2.76 mmol), 2-oxociclopentancarboxilat de *t*-butil (2 mL, 13.82 mmol), *t*-BuOH (13.13 mL, 138.2mmol) i toluè (7 mL). Acoblem un equip de destil·lació per destil·lar l'EtOH que es vagi formant. Donant que els punts d'ebullició de l'EtOH i del *t*-BuOH són similar, es van haver de fer addicions de *t*-BuOH (10 mL), així com una addició de ZnO (0.22 g, 2.76 mmol). Passades 48 h, es filtra a través de celite i el cru de reacció es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice a pressió eluint amb hexà/AcOEt (9.5/0.5). Obtenint 1.35 g (53% rdt.) d'un oli caracteritzat com **71**. **Fm**: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>; **Mm**: 2,54; **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)**: 3.01 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H), 2.23 (m, 4H), 2.08 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.44 (s, 9H).

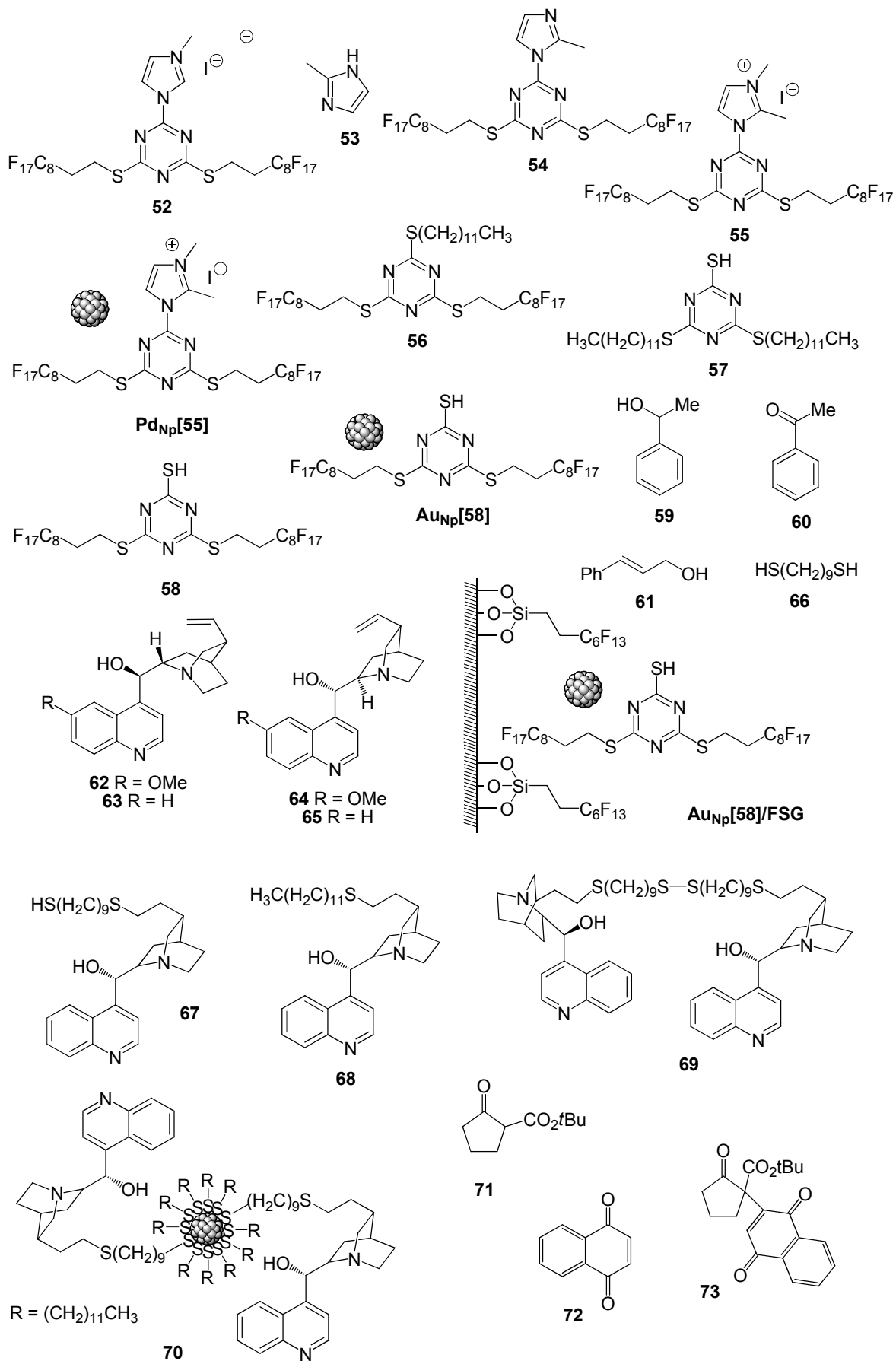
<sup>158</sup> Palomo, C.; Oiarbide, M.; García, J. M.; Bañuelos, P.; Odriozola, J. M.; Razkin, J.; Linden, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2637.



## 6. ÍNDEX DE FÓRMULES









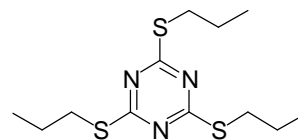
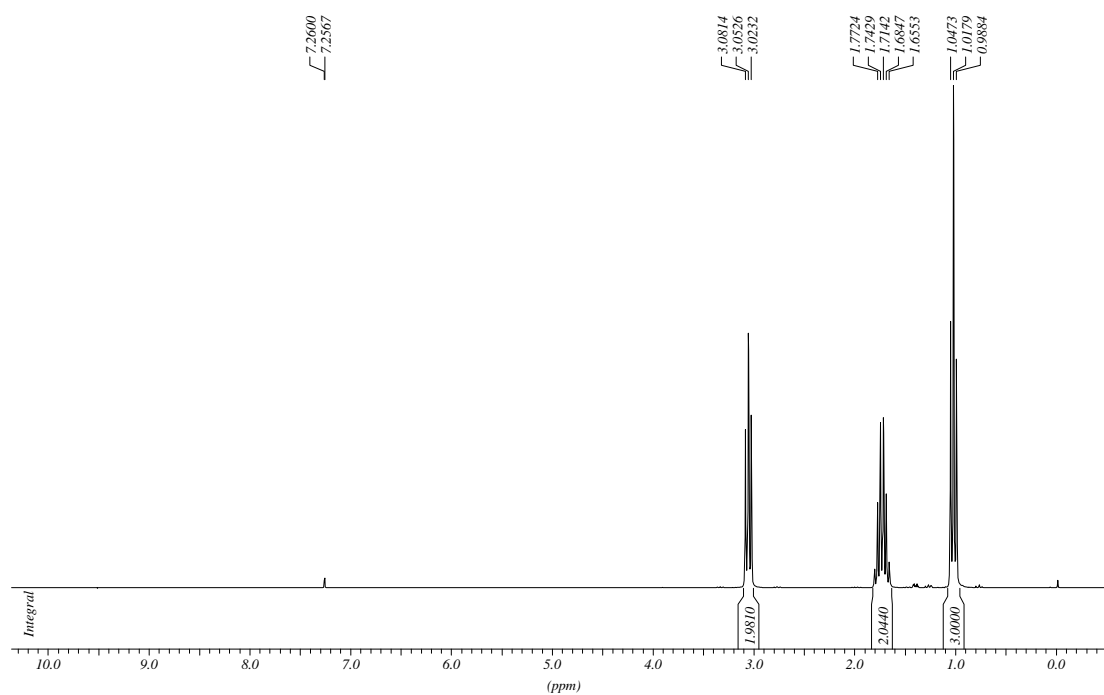
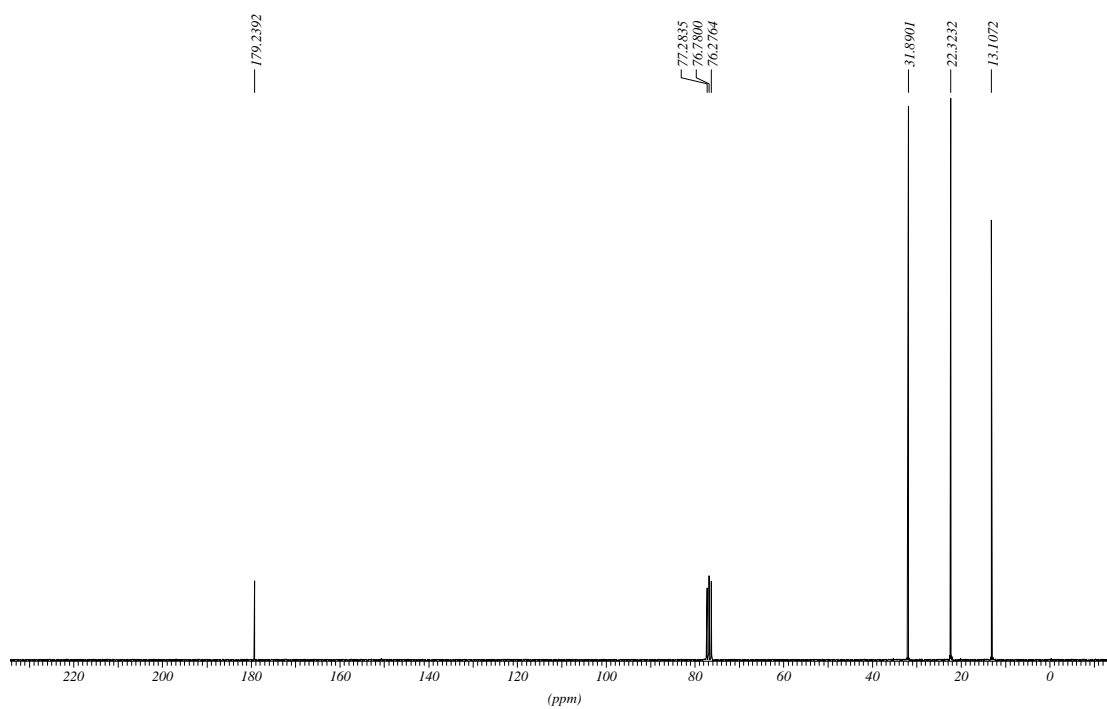
## ANNEX

---

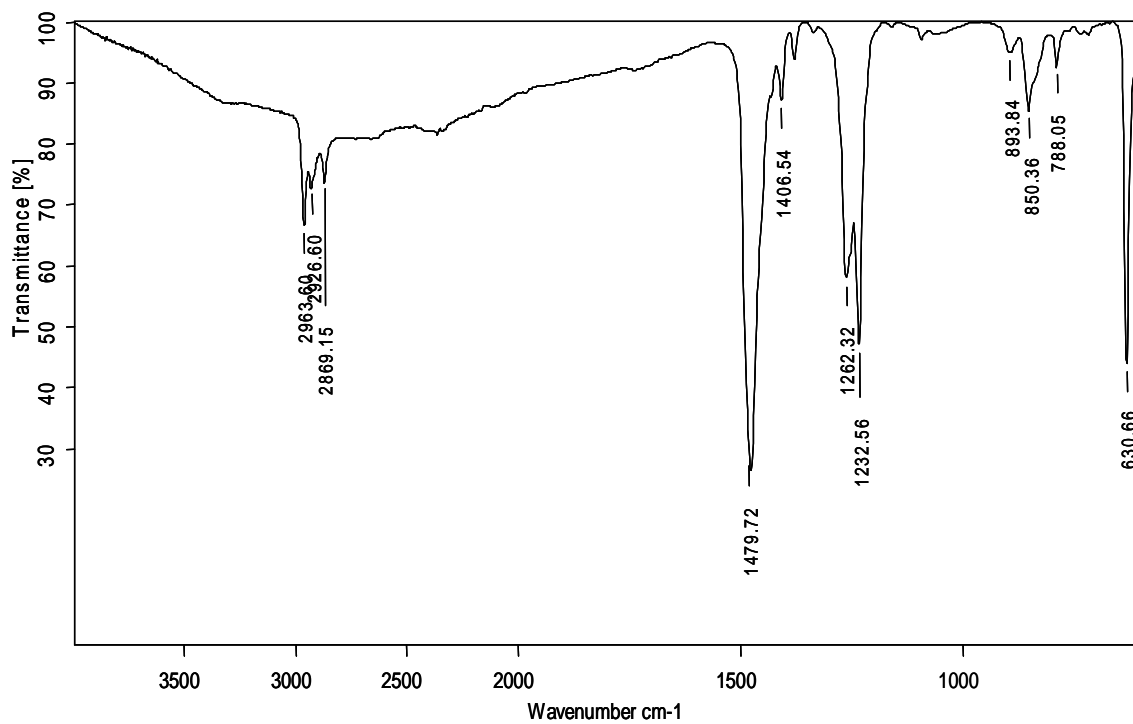




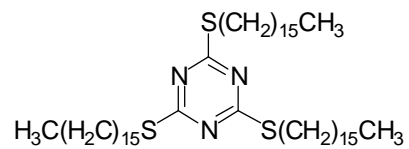
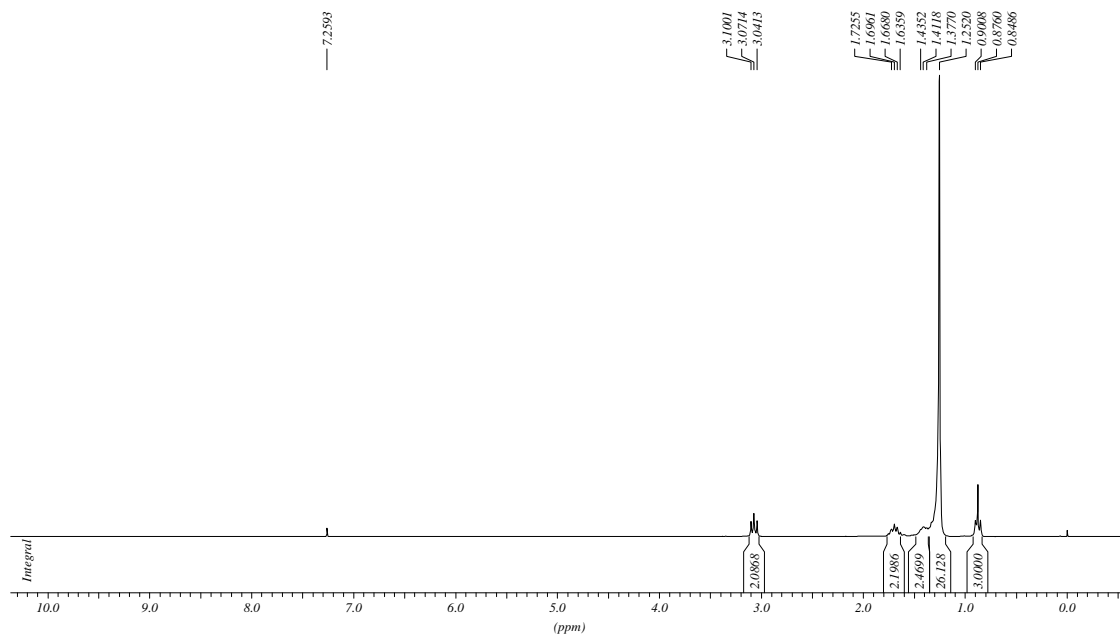
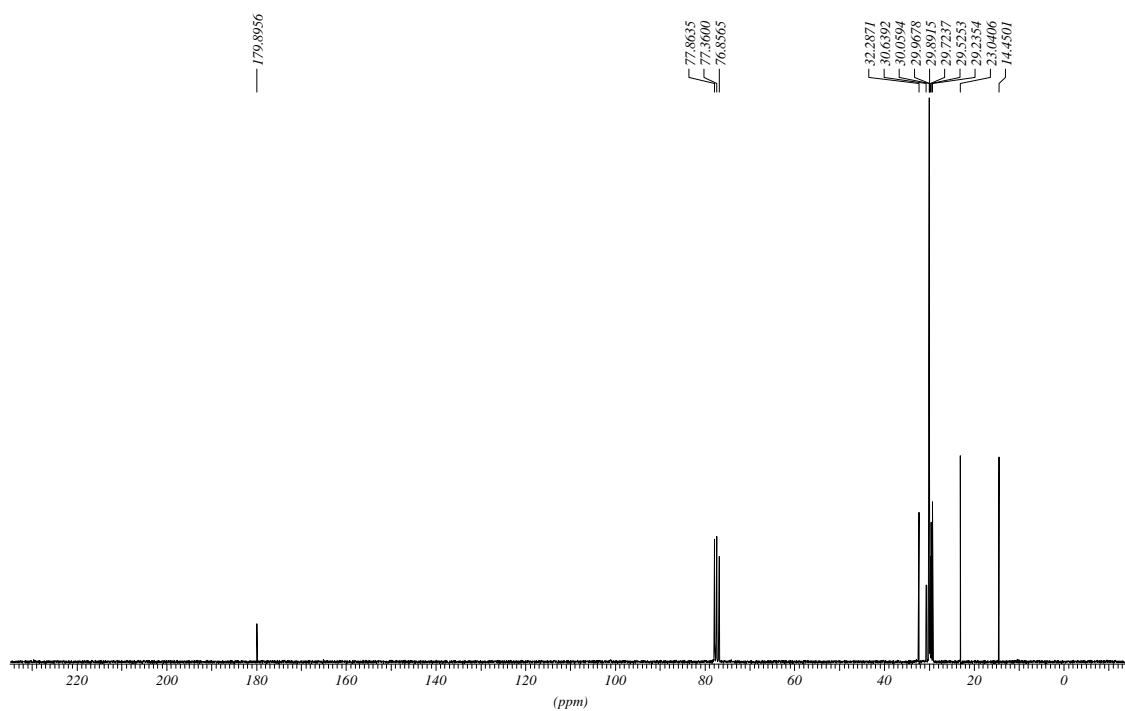
## 2,4,6-tris(propiltio)-1,3,5-triazina, 5.

 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

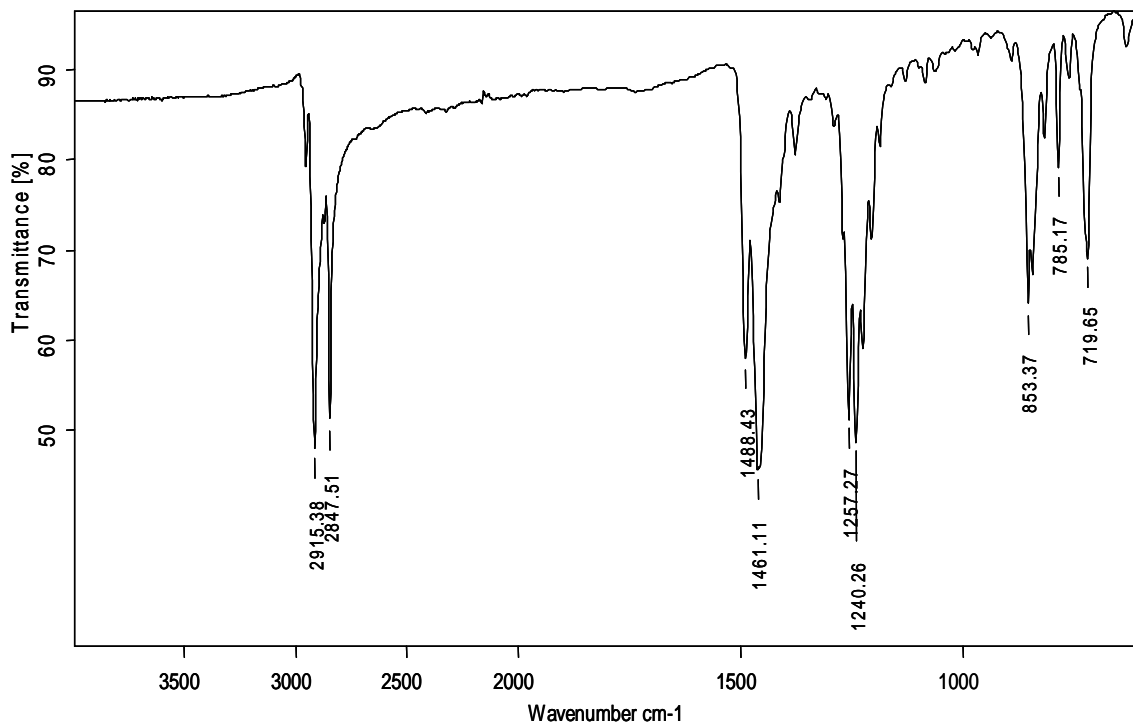
IR (ATR)



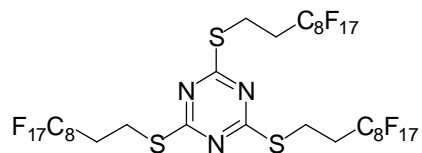
## 2,4,6-tris(hexadeciltio)-1,3,5-triazina, 6.

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

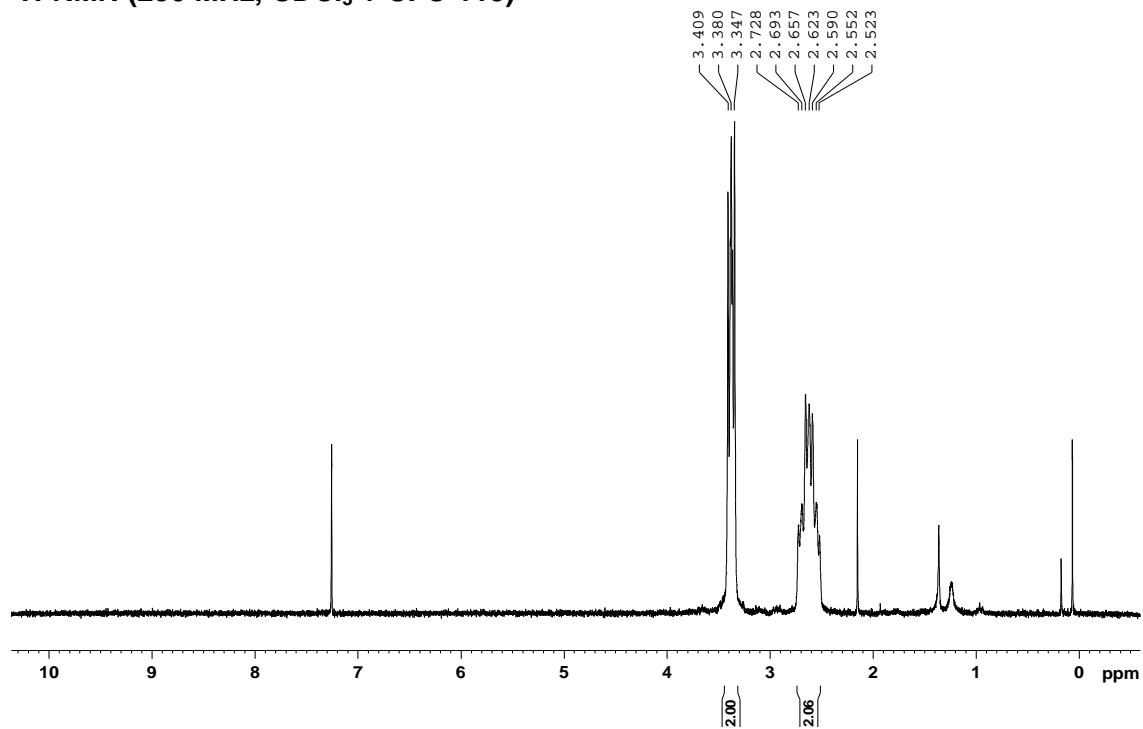
IR (ATR)



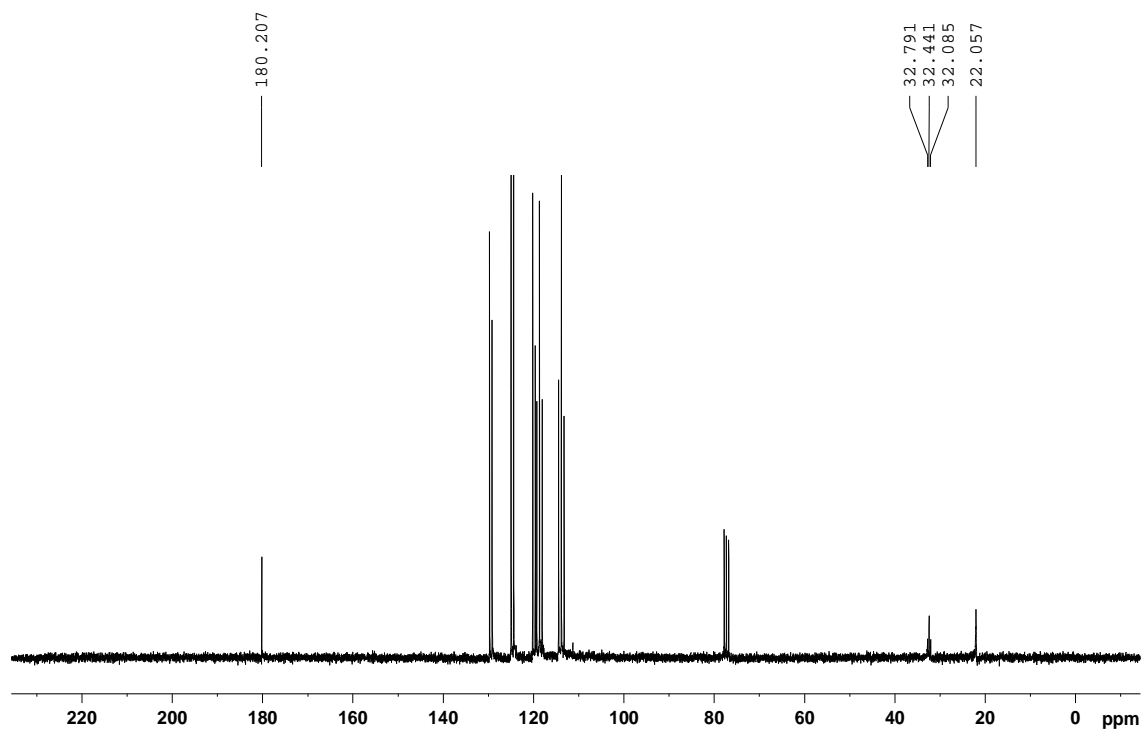
2,4,6-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecilitio)-  
1,3,5-triazina, 7.



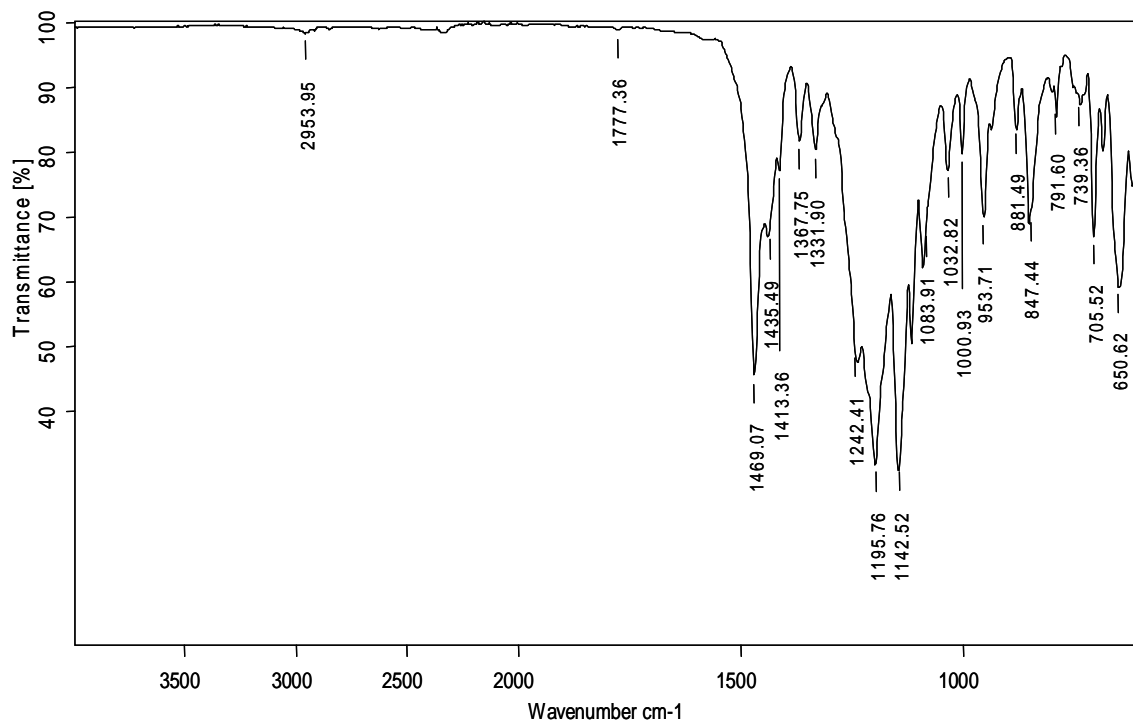
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CFC-113)



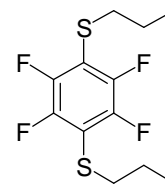
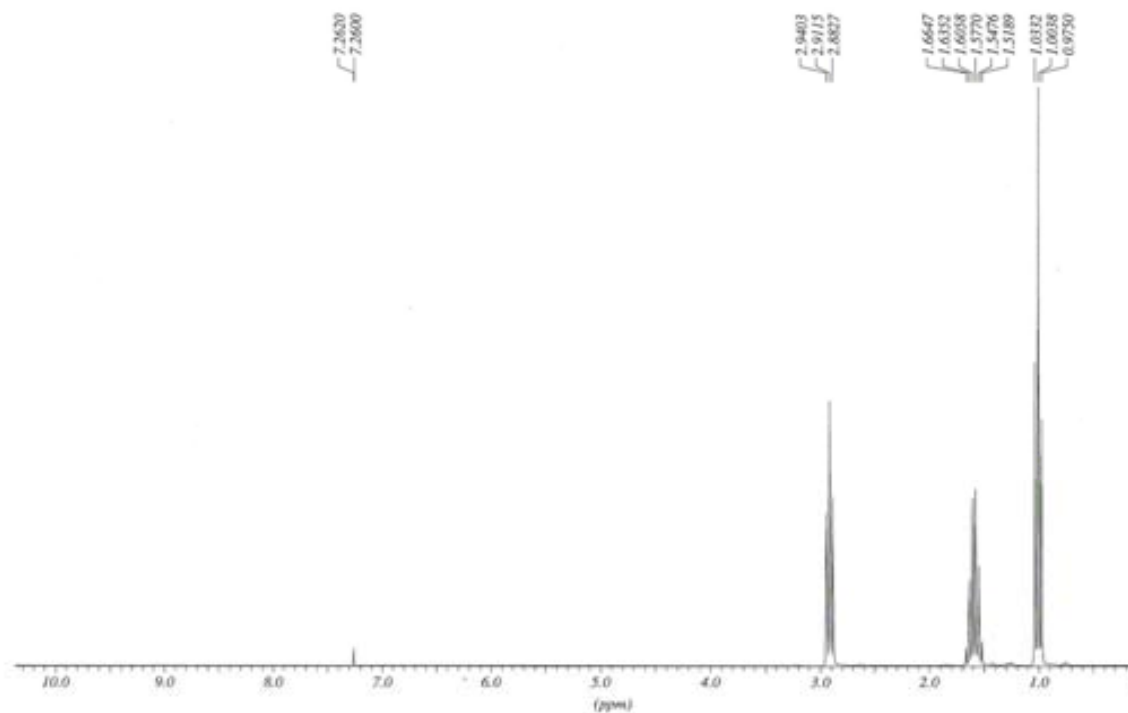
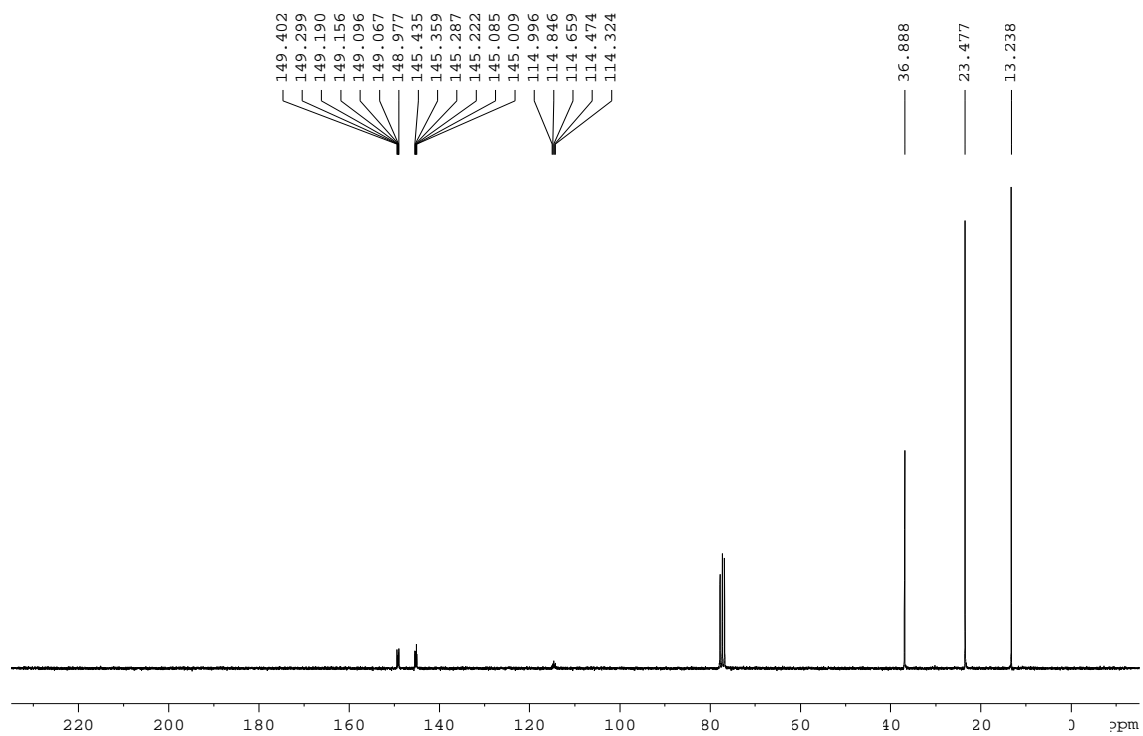
<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub> + CFC-113)



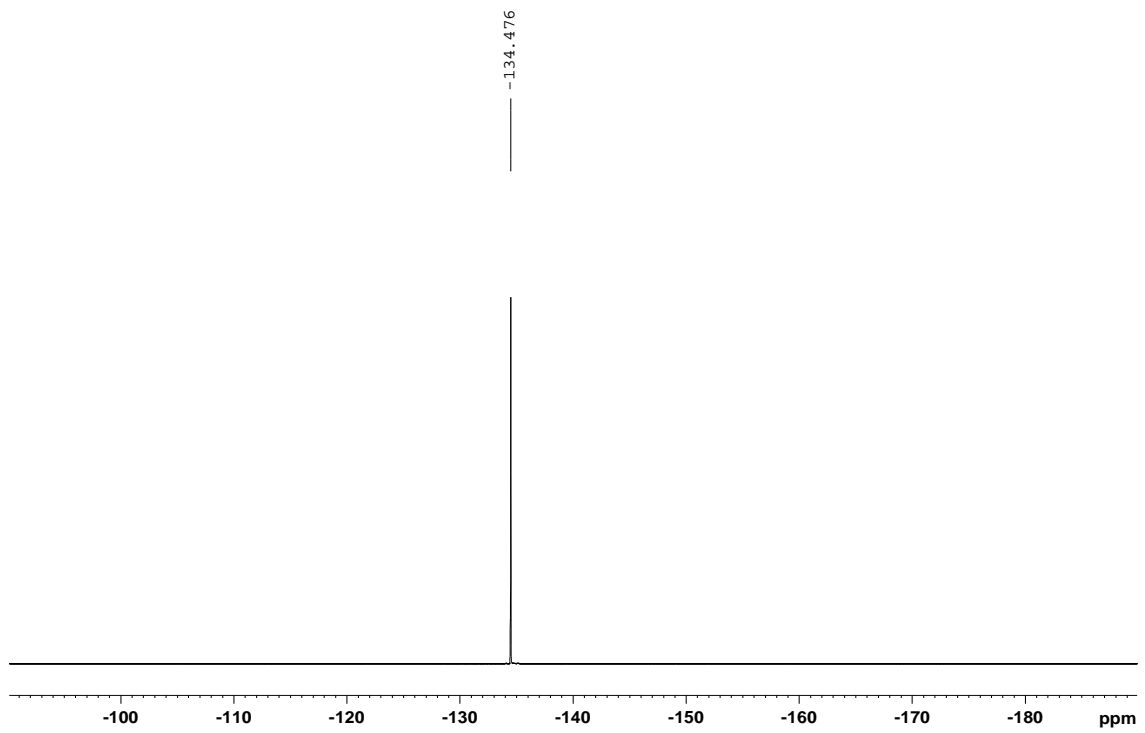
### IR (ATR)



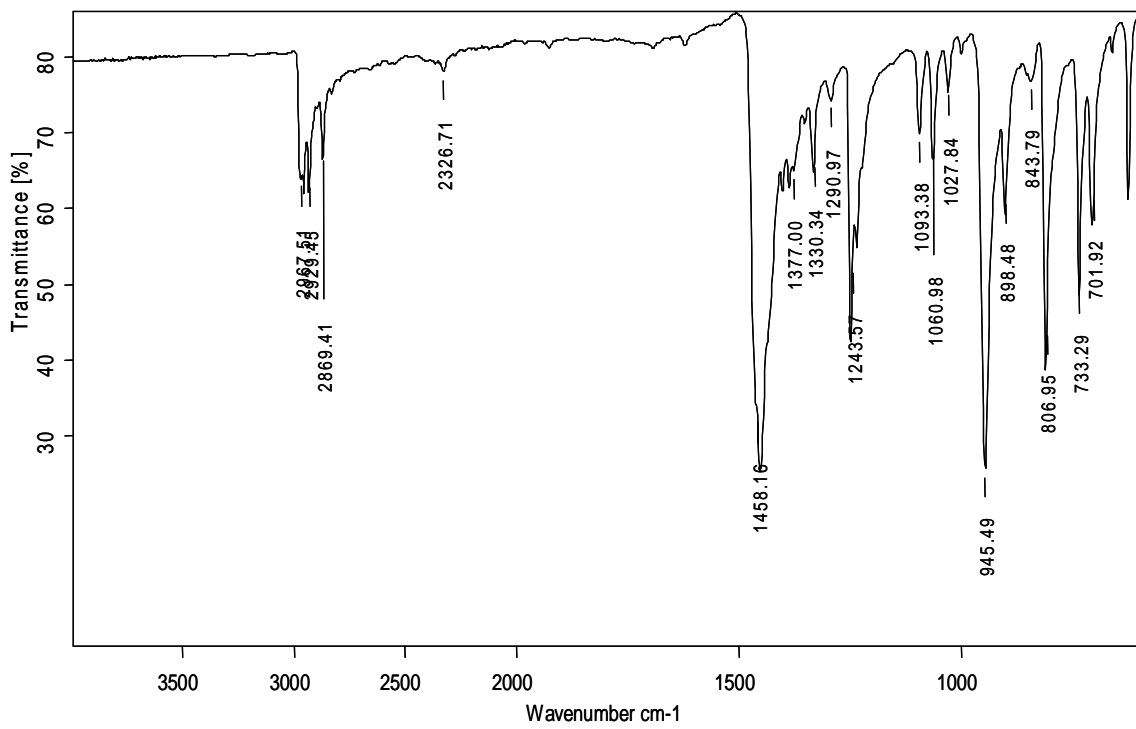
## 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(propiltio)benzè, 9.

 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{19}\text{F}$ -RMN (232.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

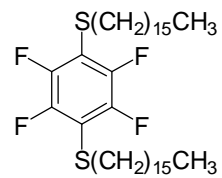
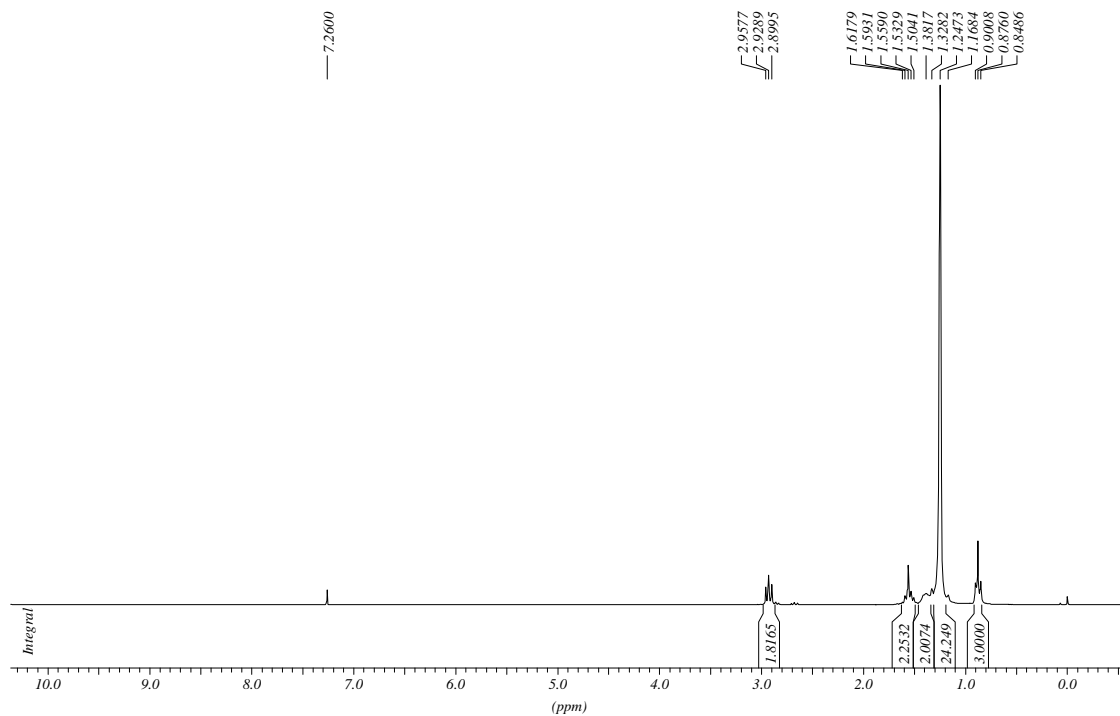
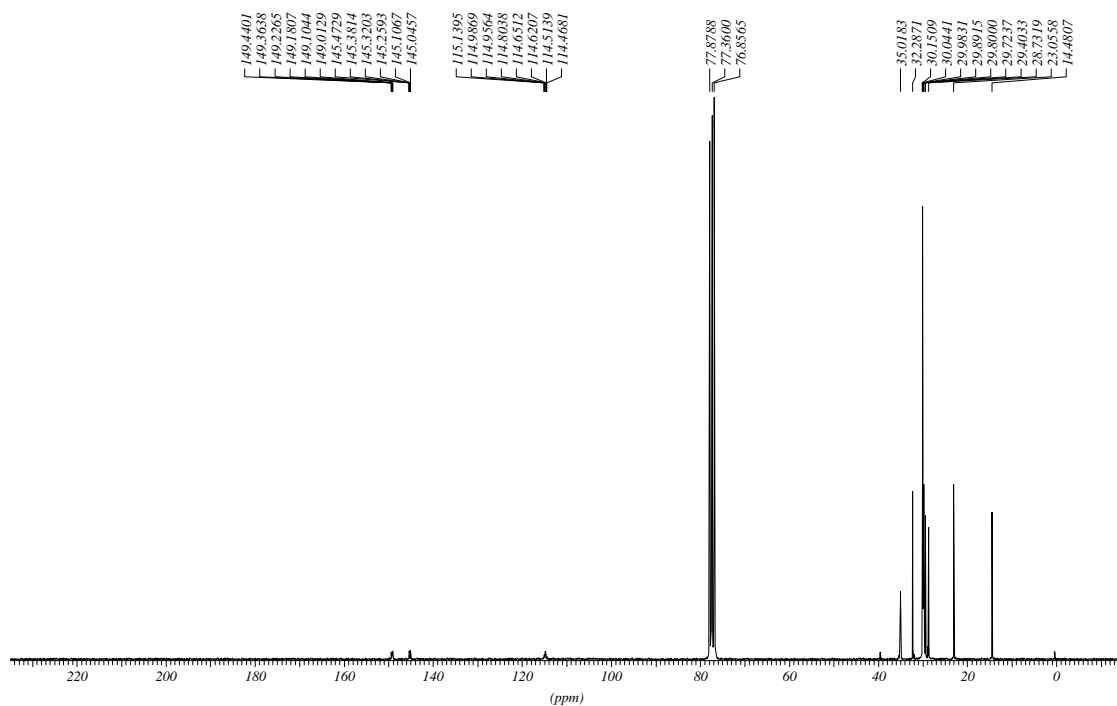


IR (ATR)

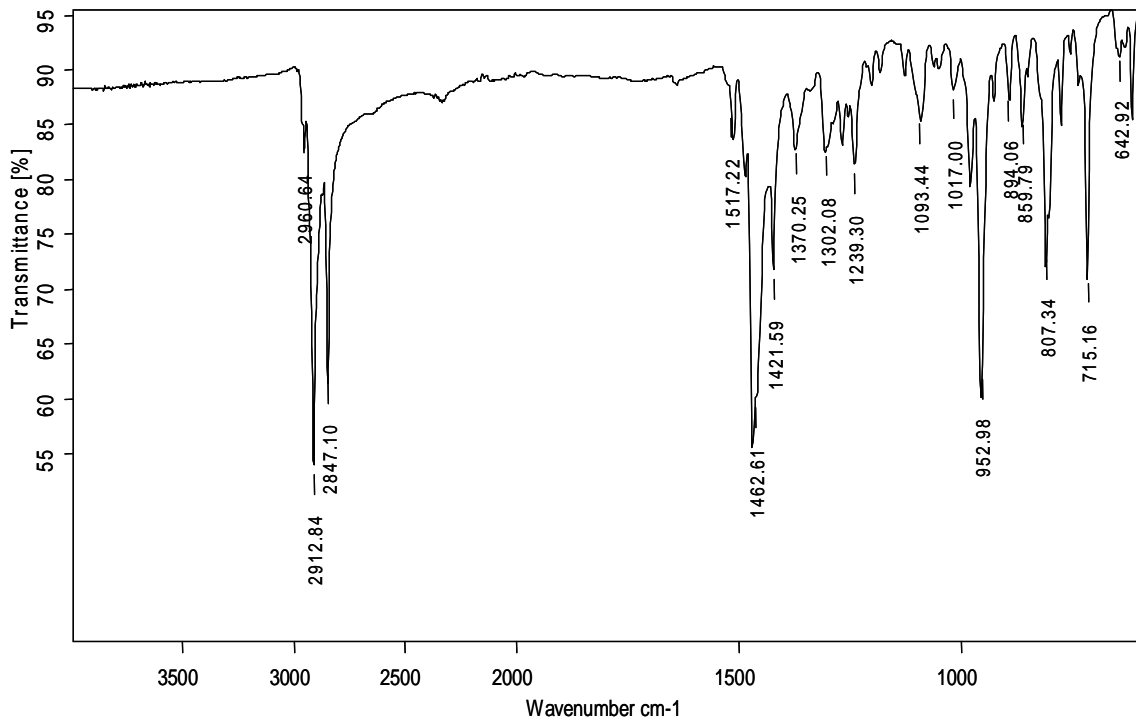




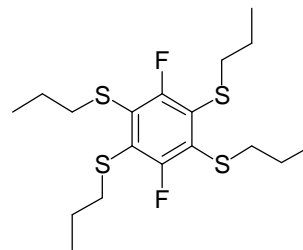
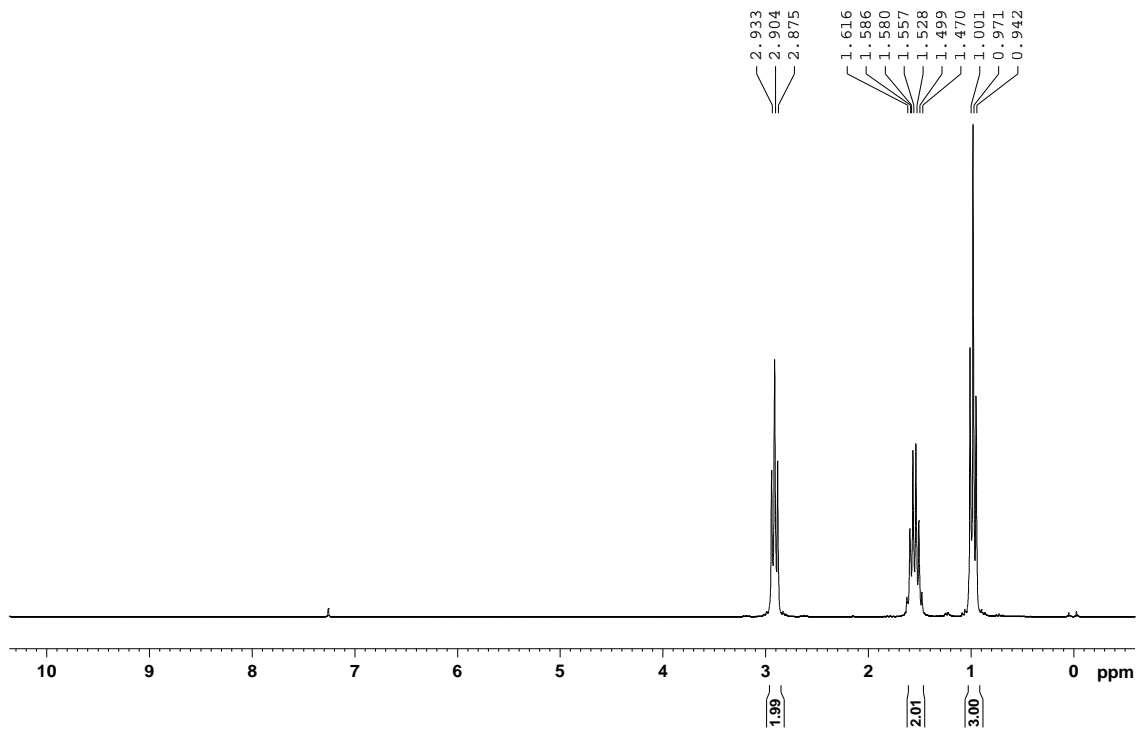
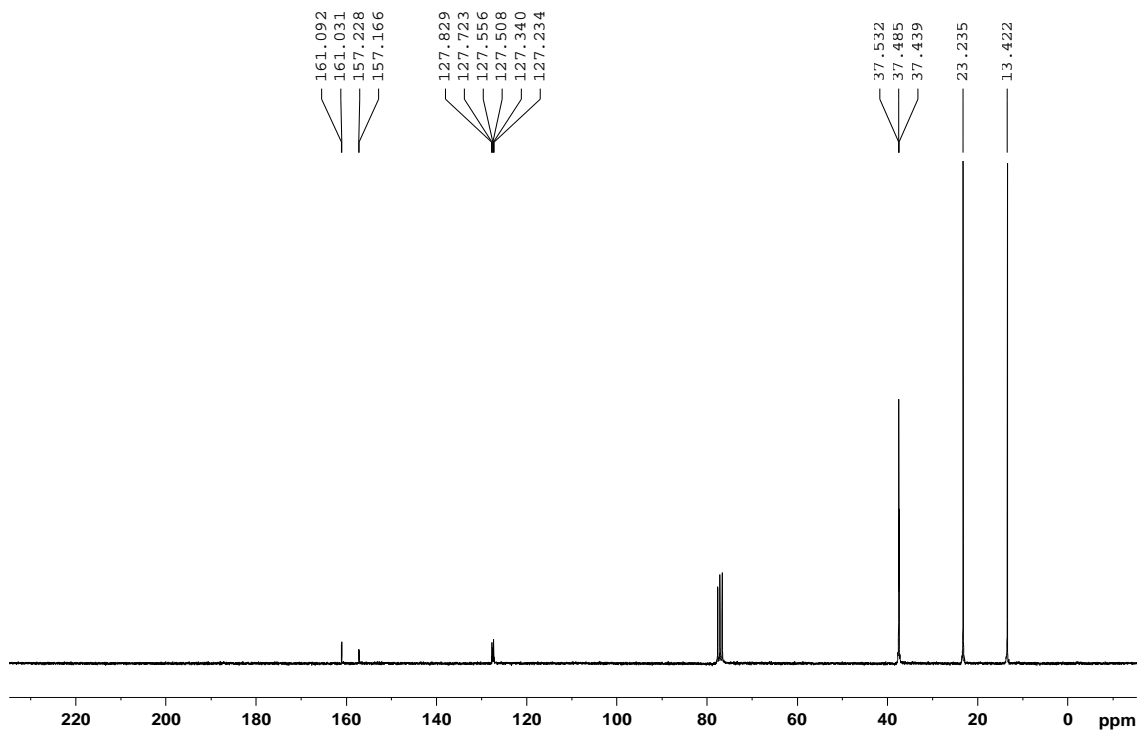
## 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-bis(hexadeciltio)benzè, 10.

 $^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C}$ -RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

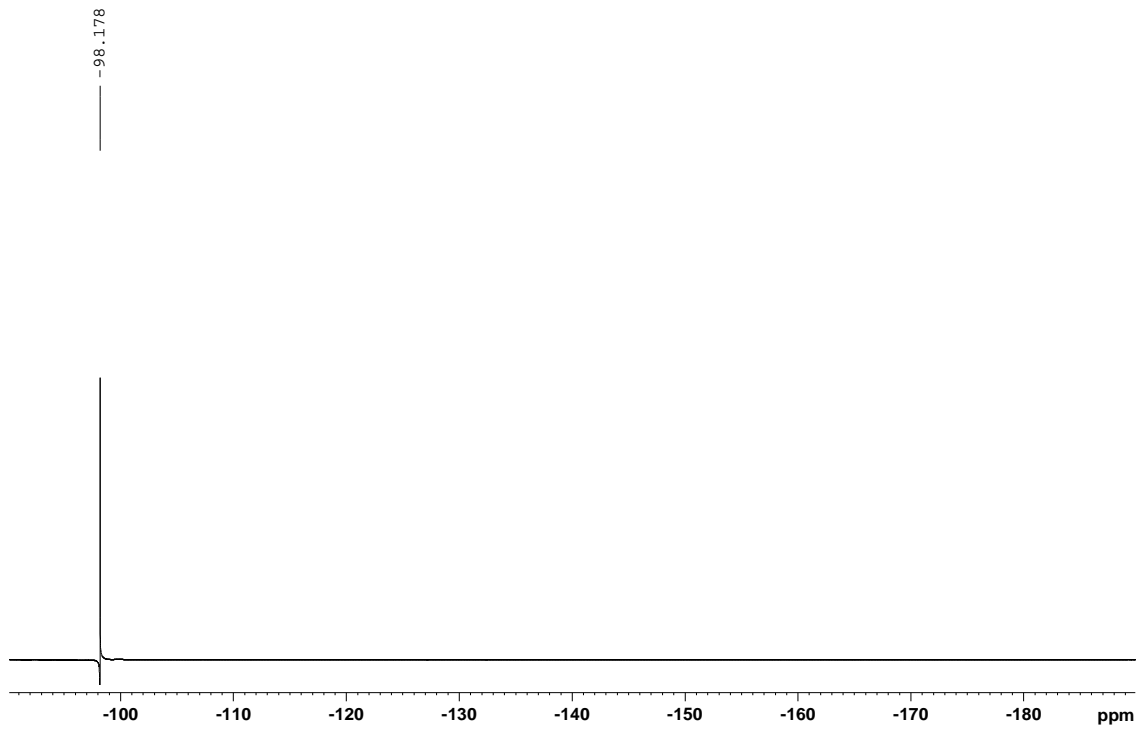
IR (ATR)



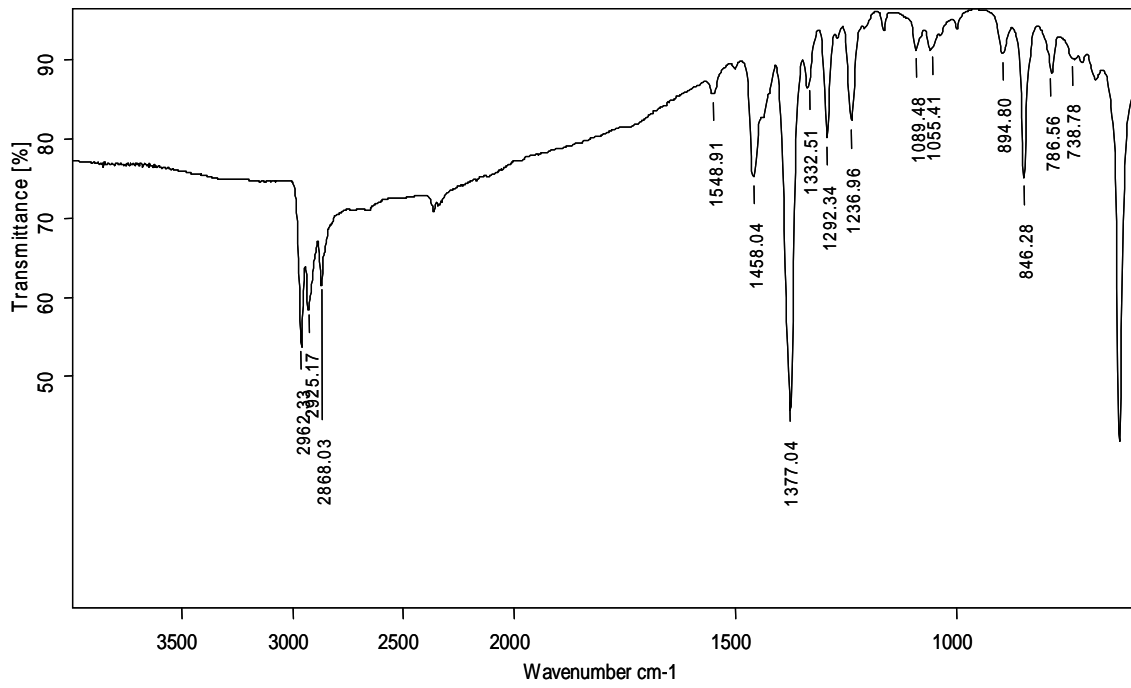
## 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(propiltio)benzè, 11.

 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

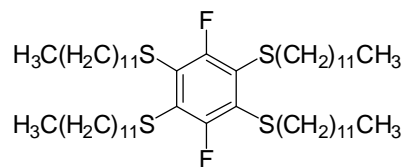
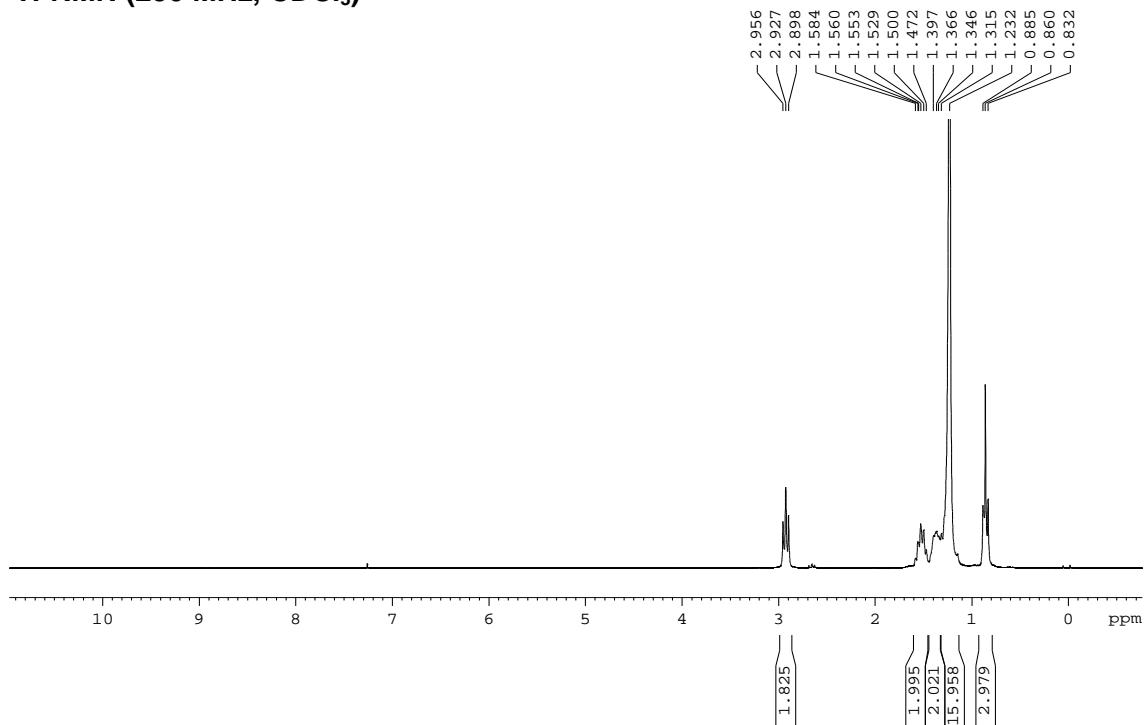
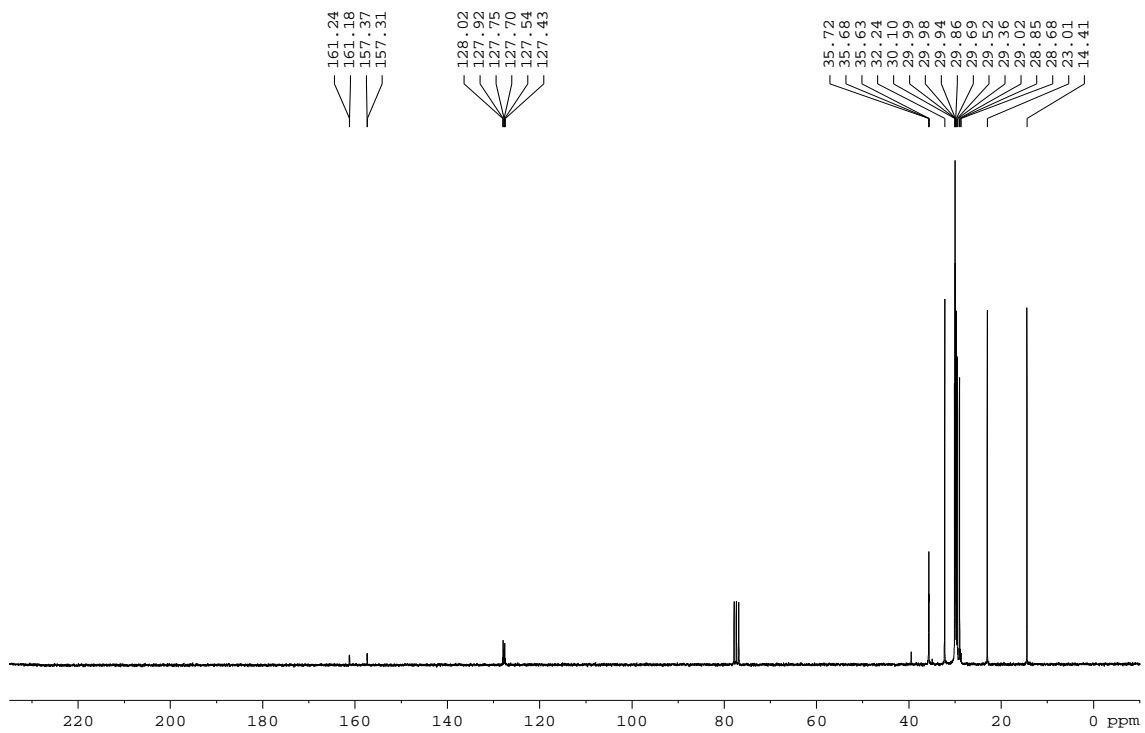
**$^{19}\text{F}$ -RMN (232.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**



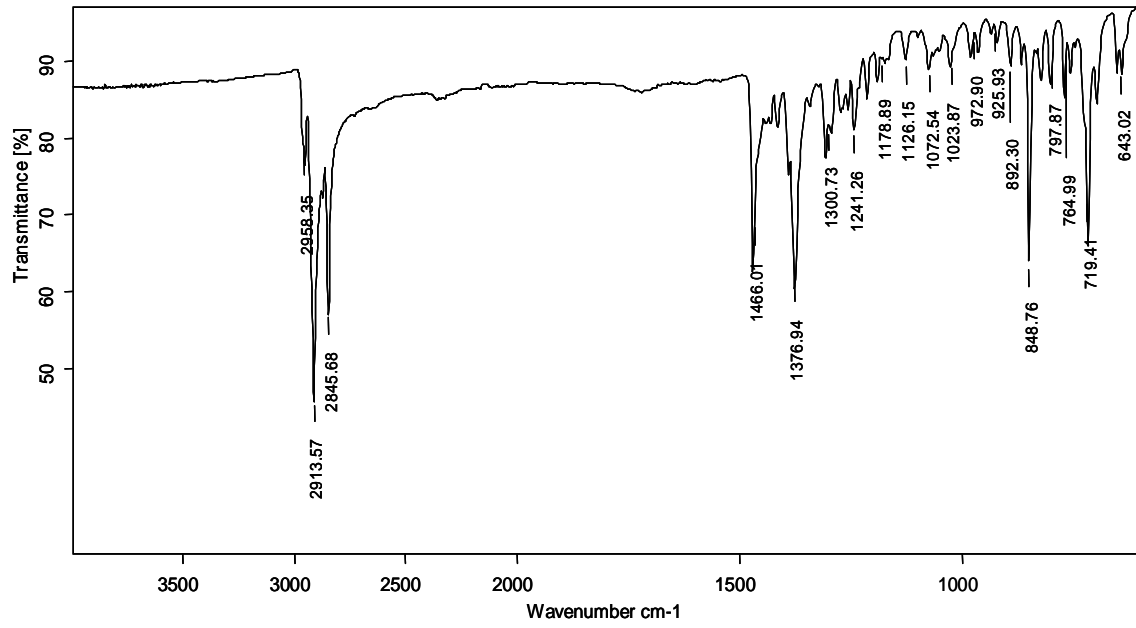
**IR (ATR)**



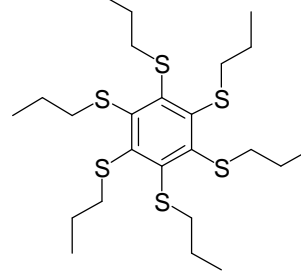
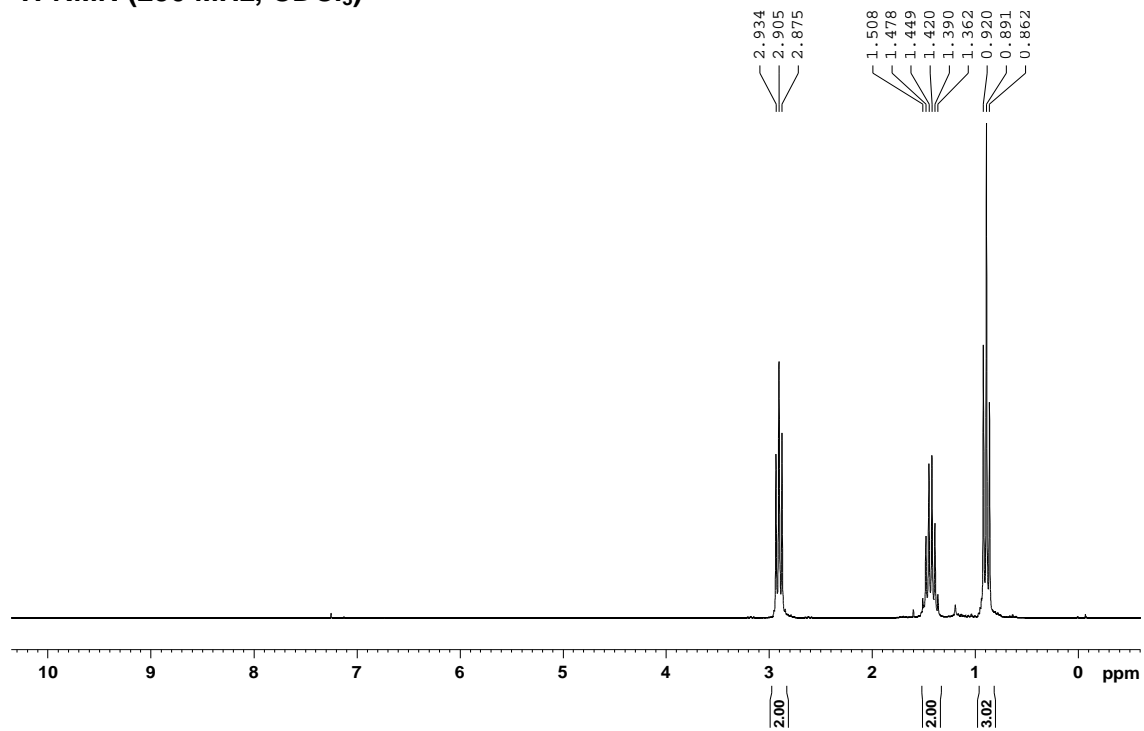
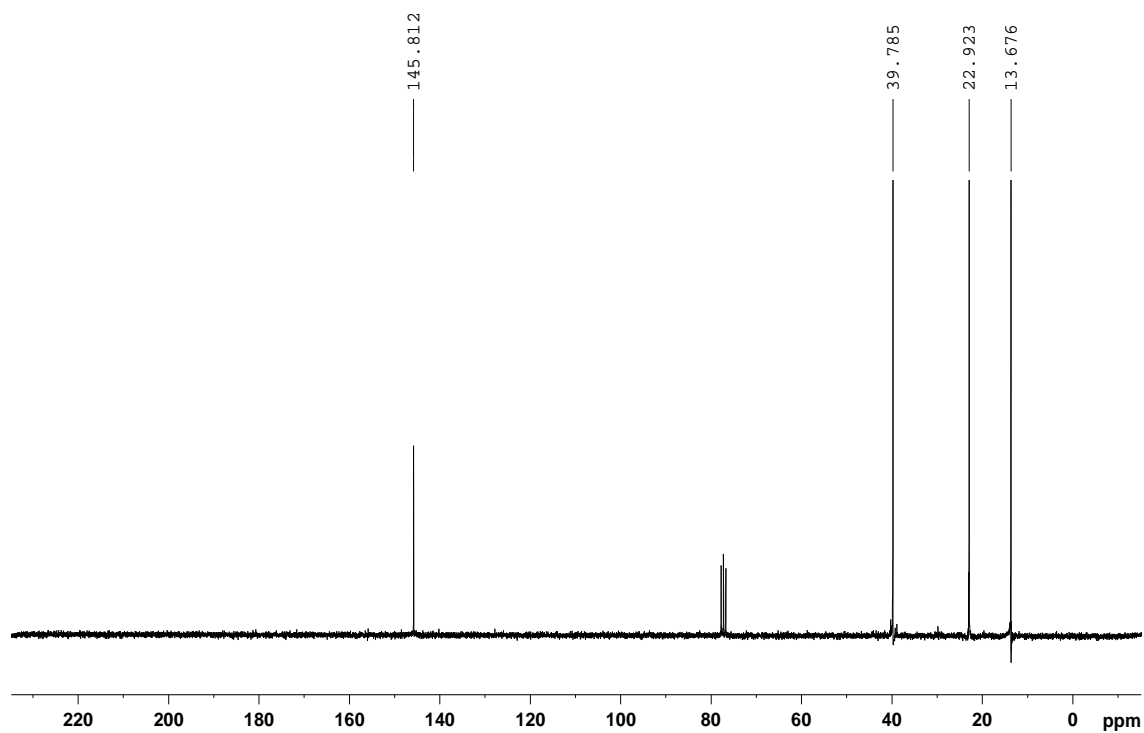
## 1,4-difluoro-2,3,5,6-tetraquis(dodeciltio)benzè, 13.

 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

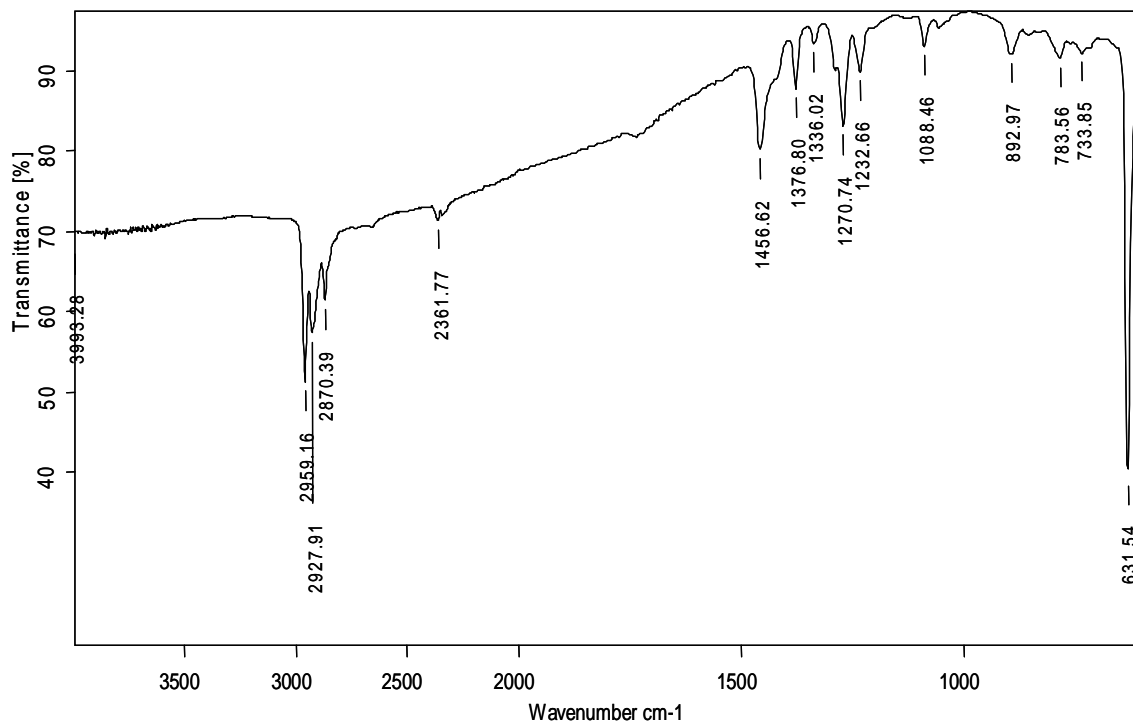
IR (ATR)



hexakis(propiltio)benzè, 15.

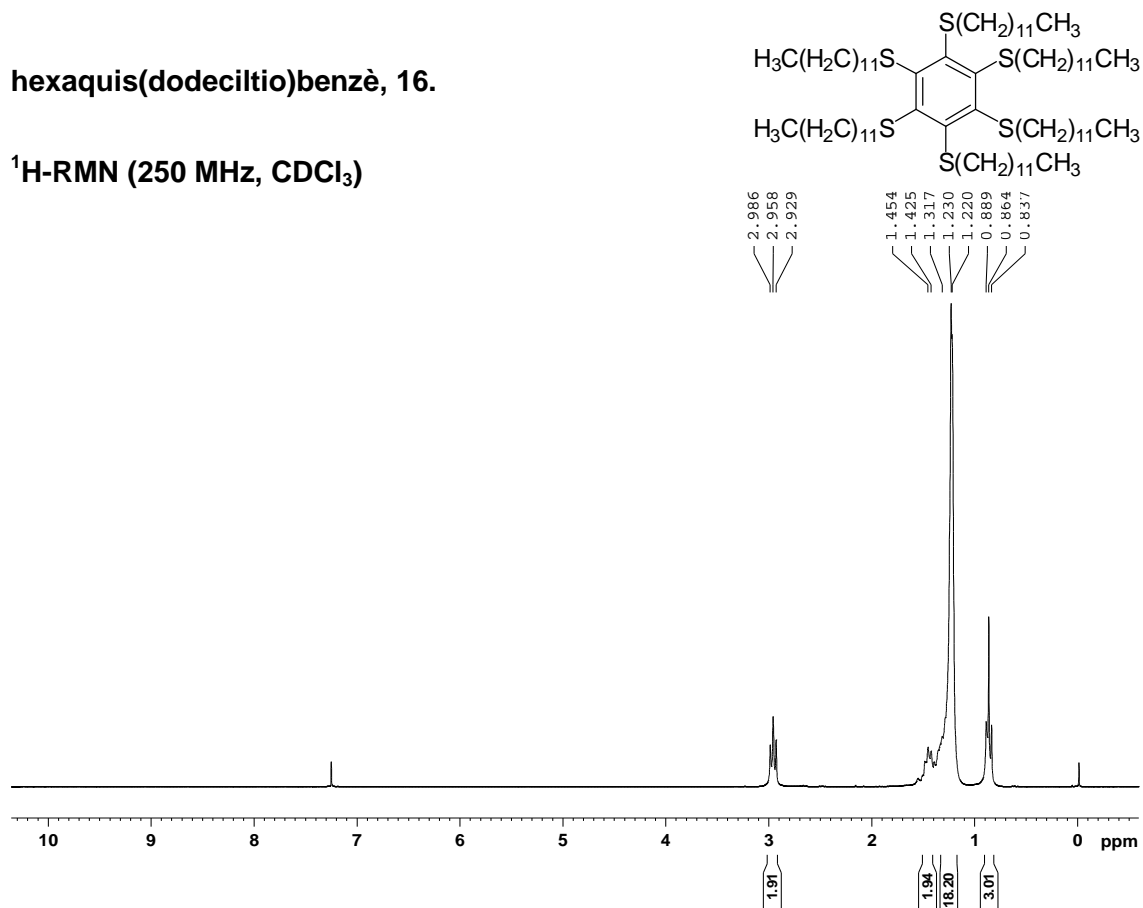
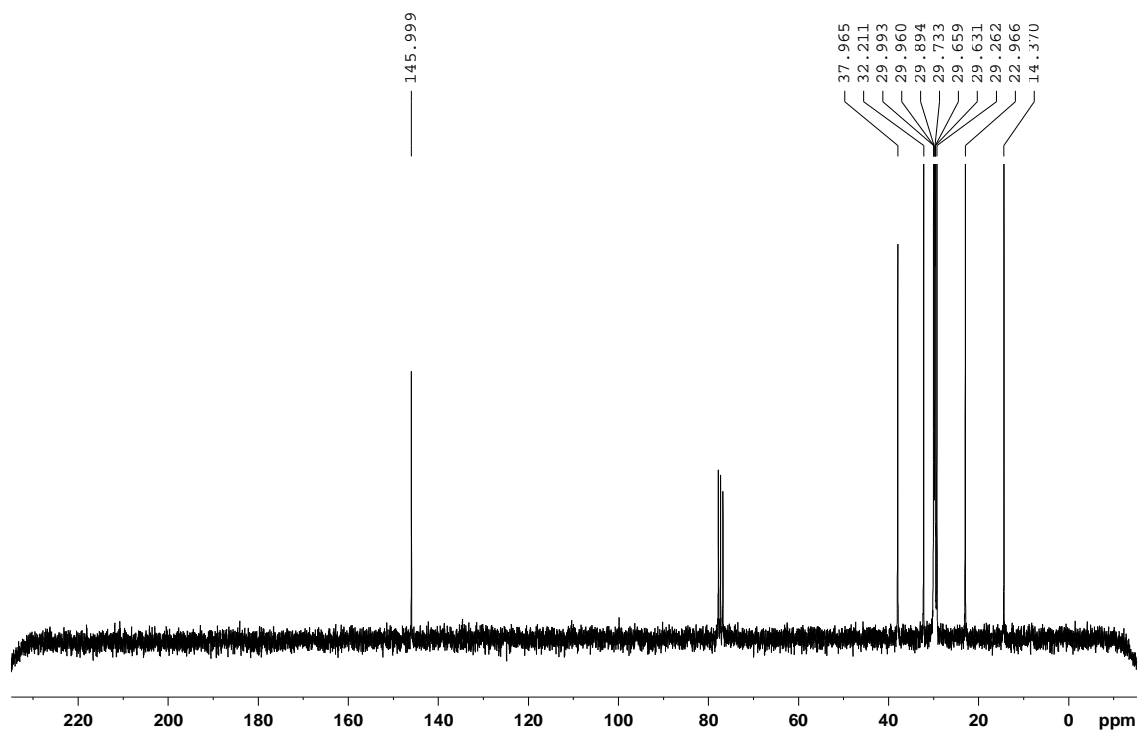
 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### IR (ATR)

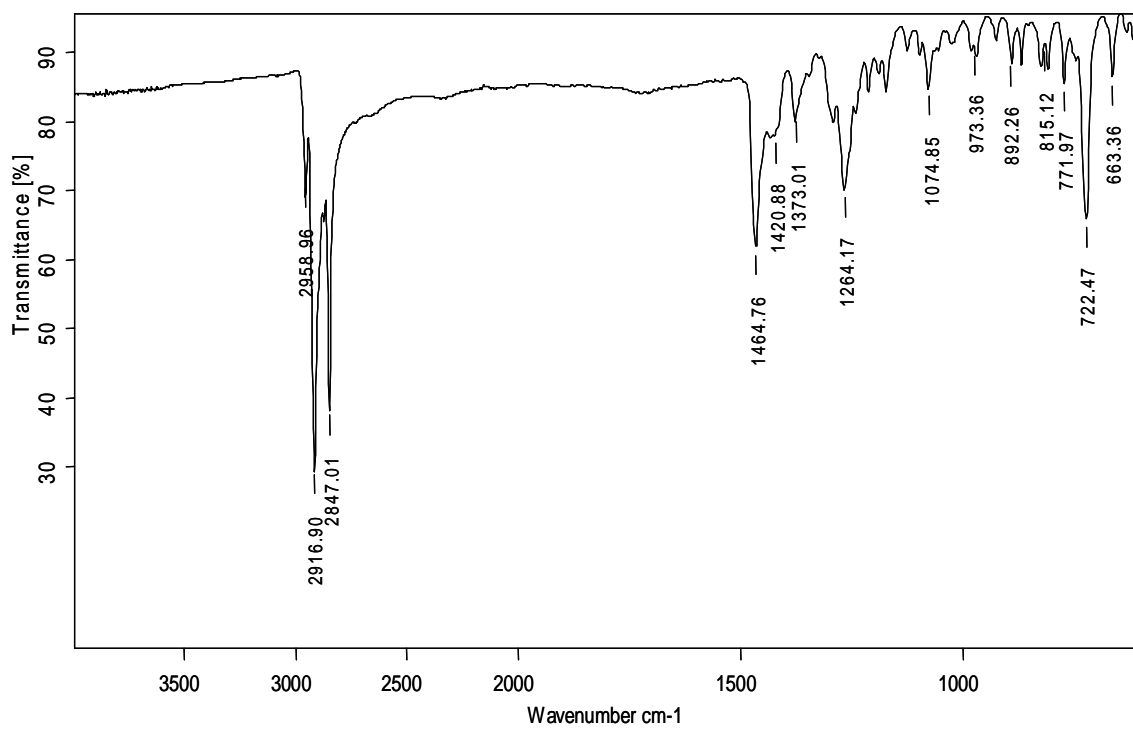




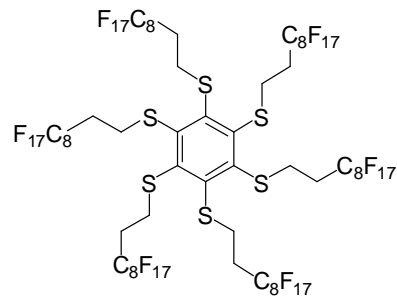
hexakis(dodeciltio)benzè, 16.

 $^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C}$ -RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

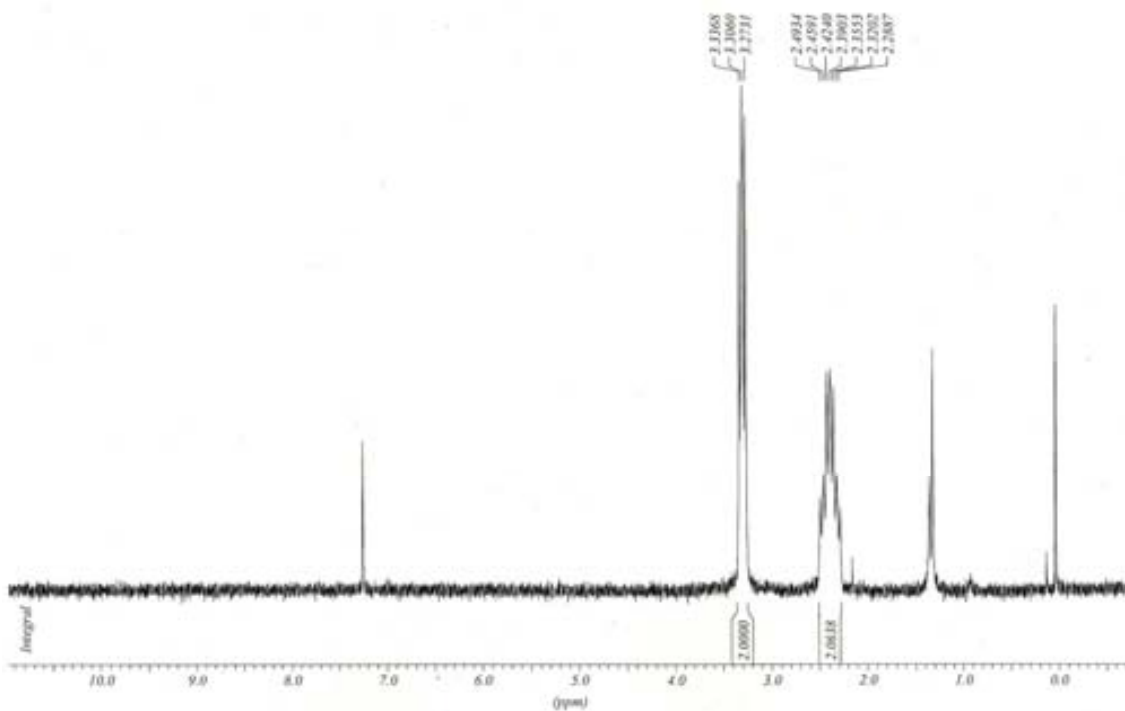
IR (ATR)



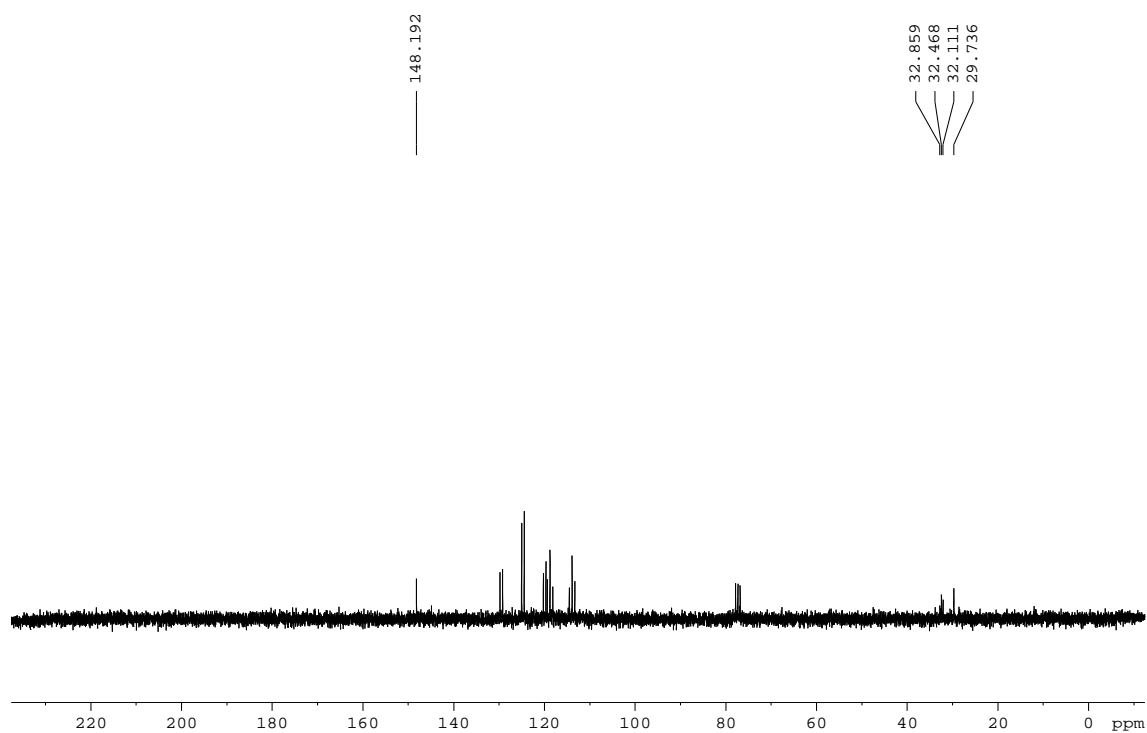
hexakis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltiol)benzè, 17.



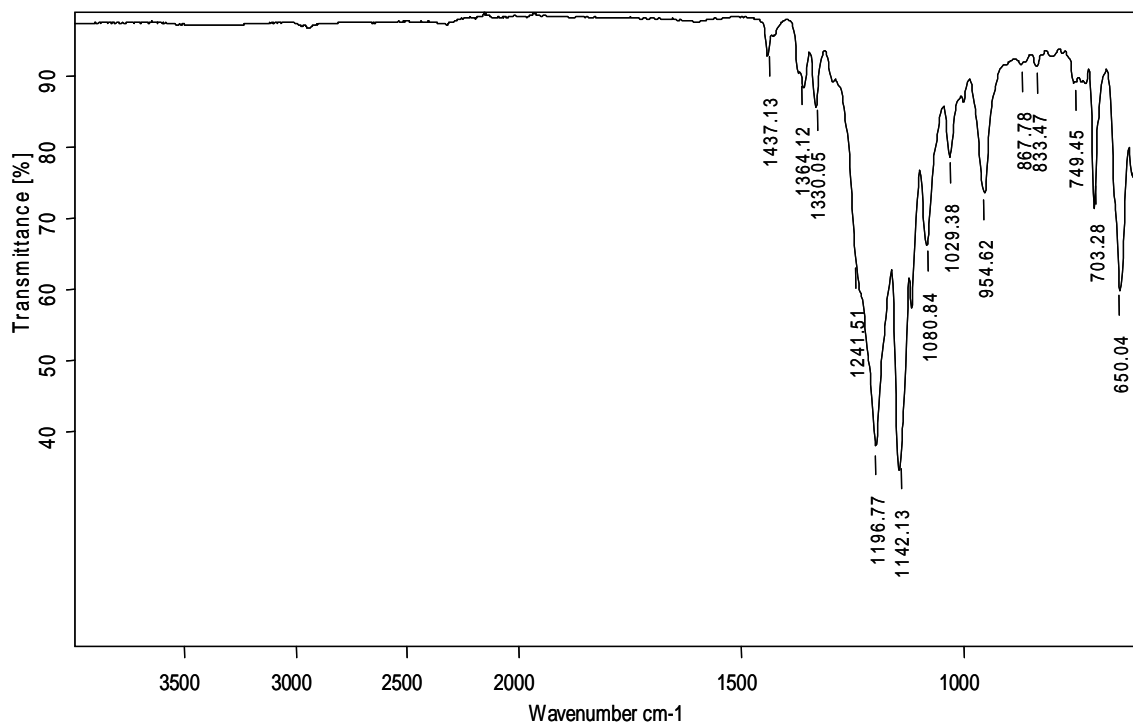
$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + CFC-113)



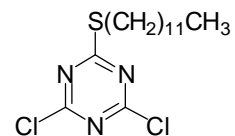
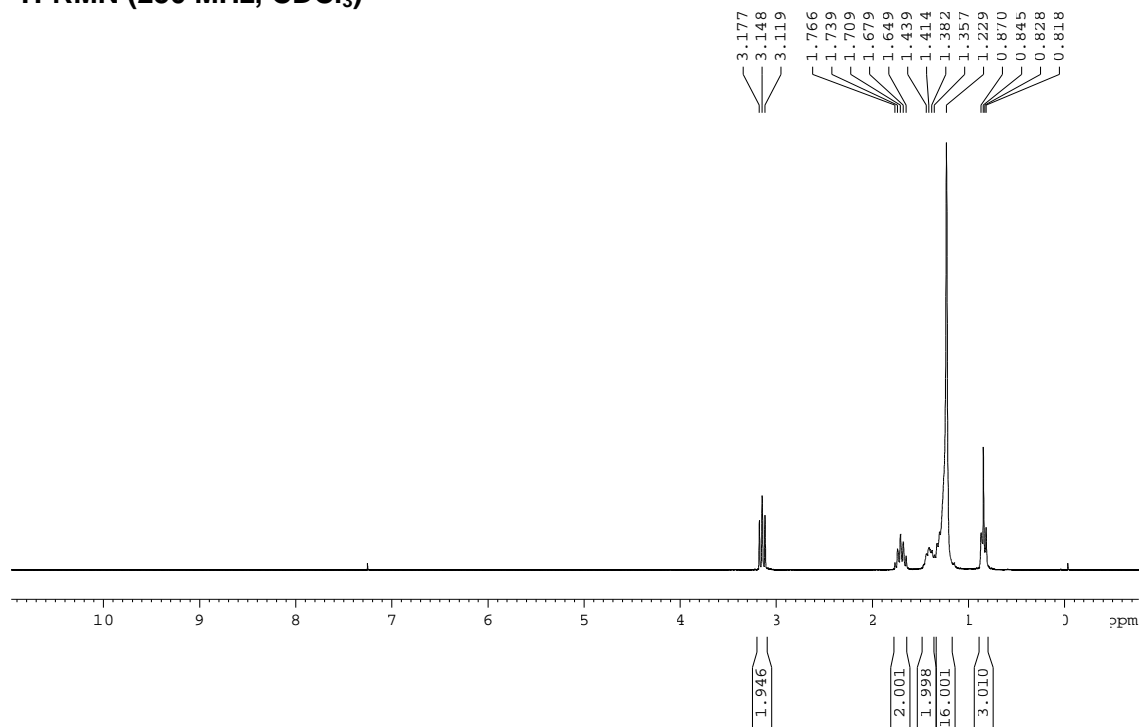
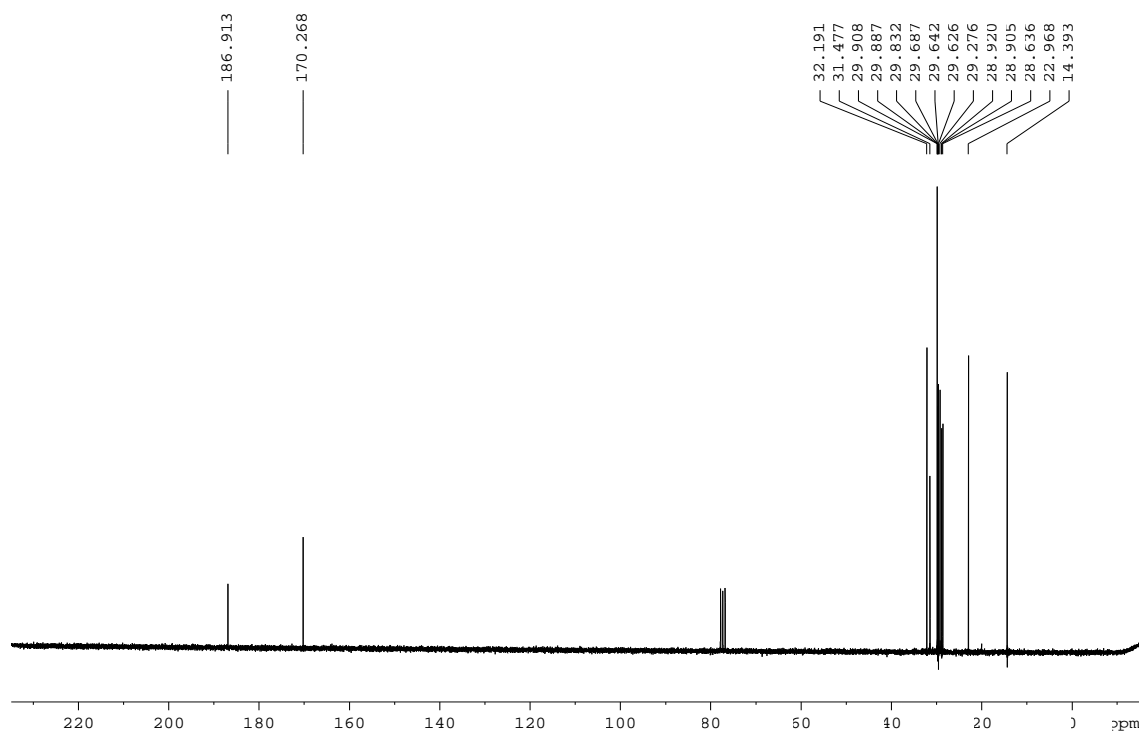
$^{13}\text{C}$ -RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + CFC113)



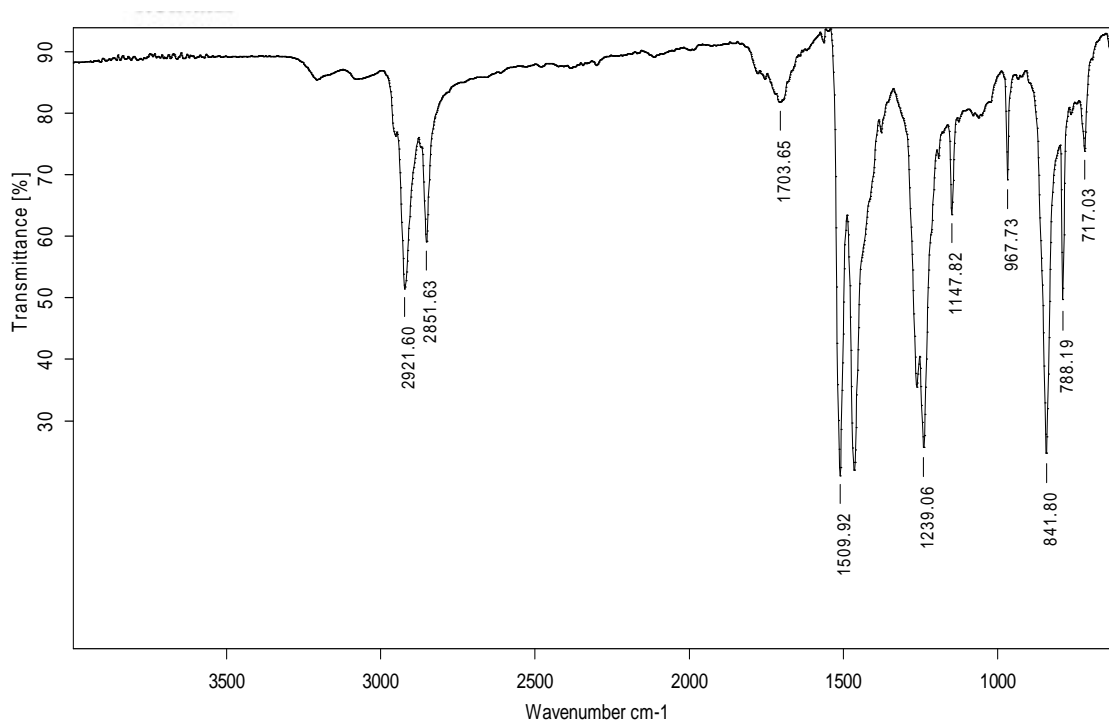
### IR (ATR)

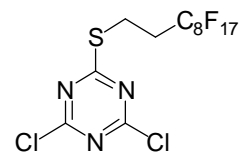
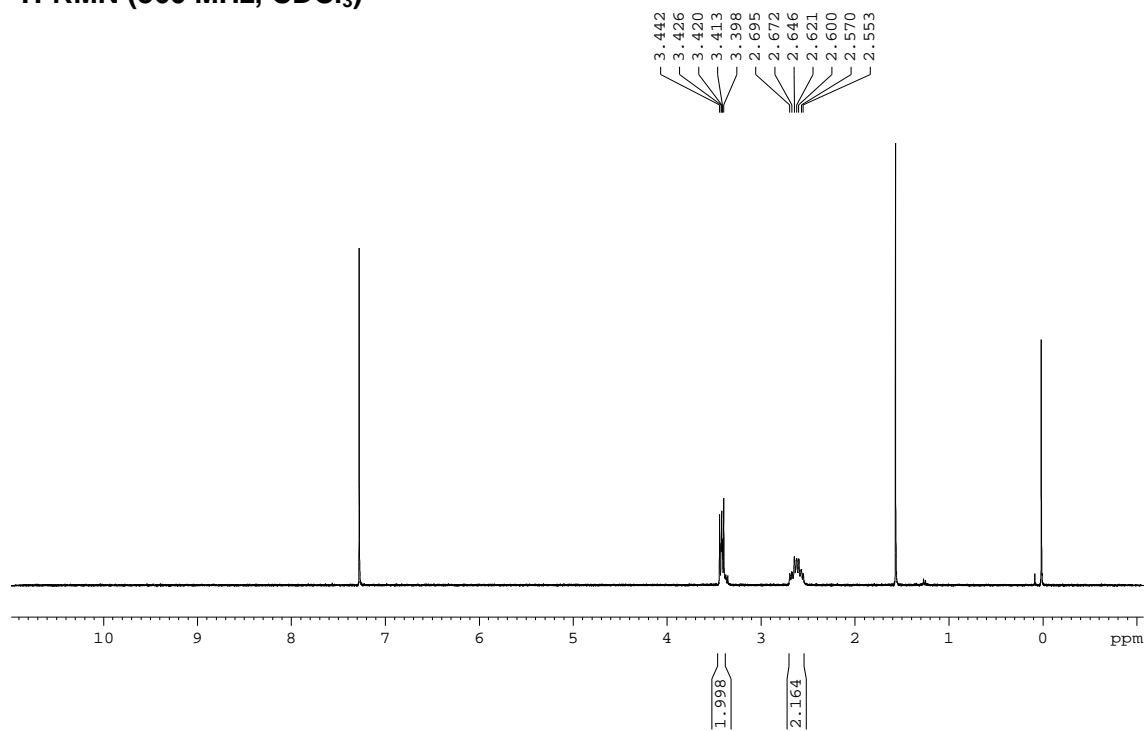
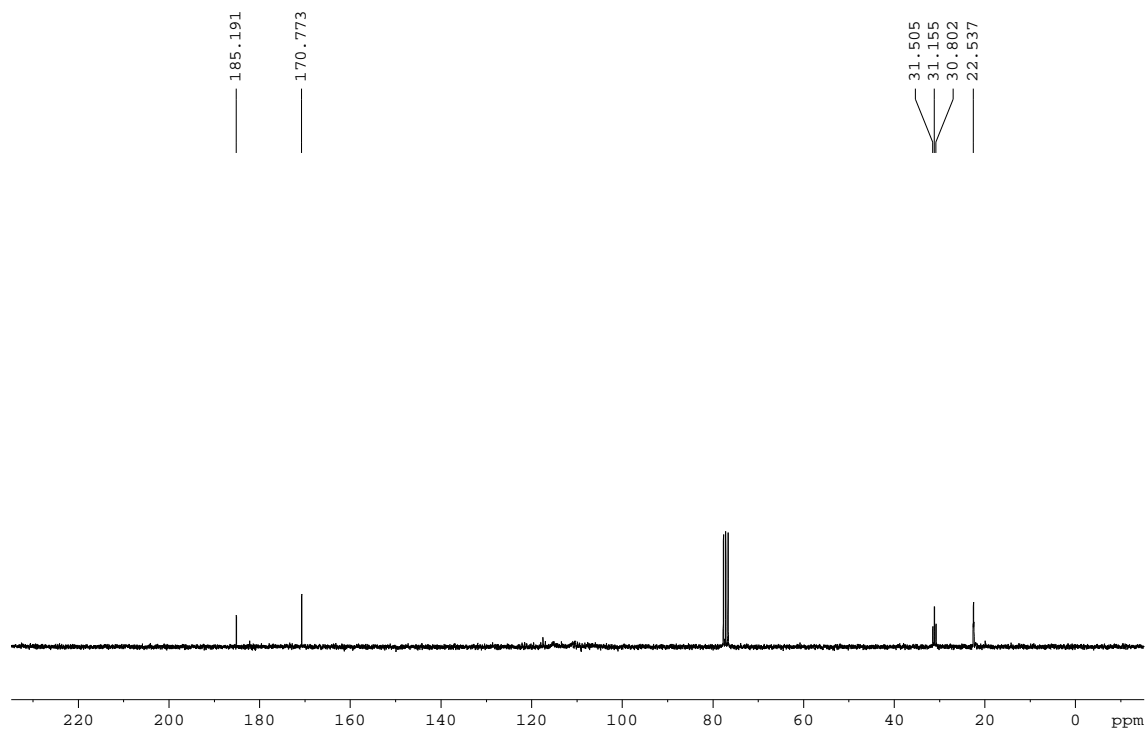


## 2,4-dicloro-6-hexadeciltio-1,3,5-triazina, 43.

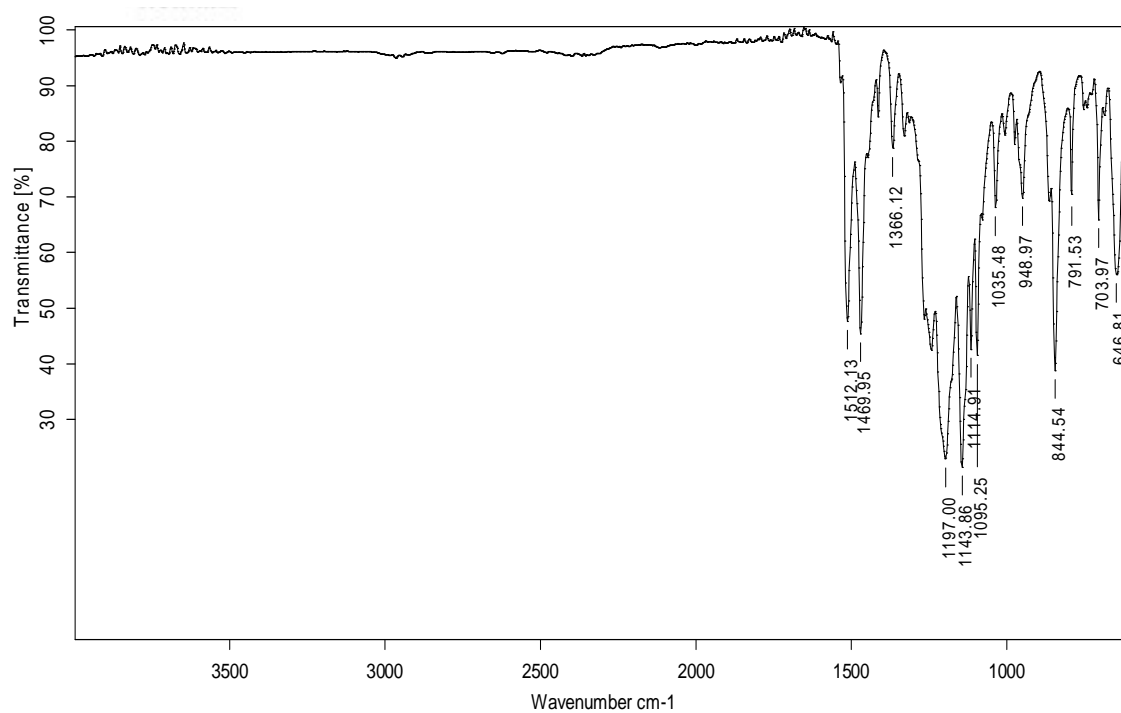
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### IR (ATR)



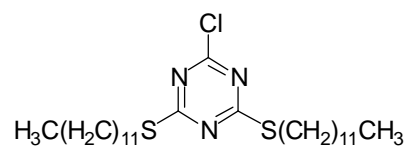
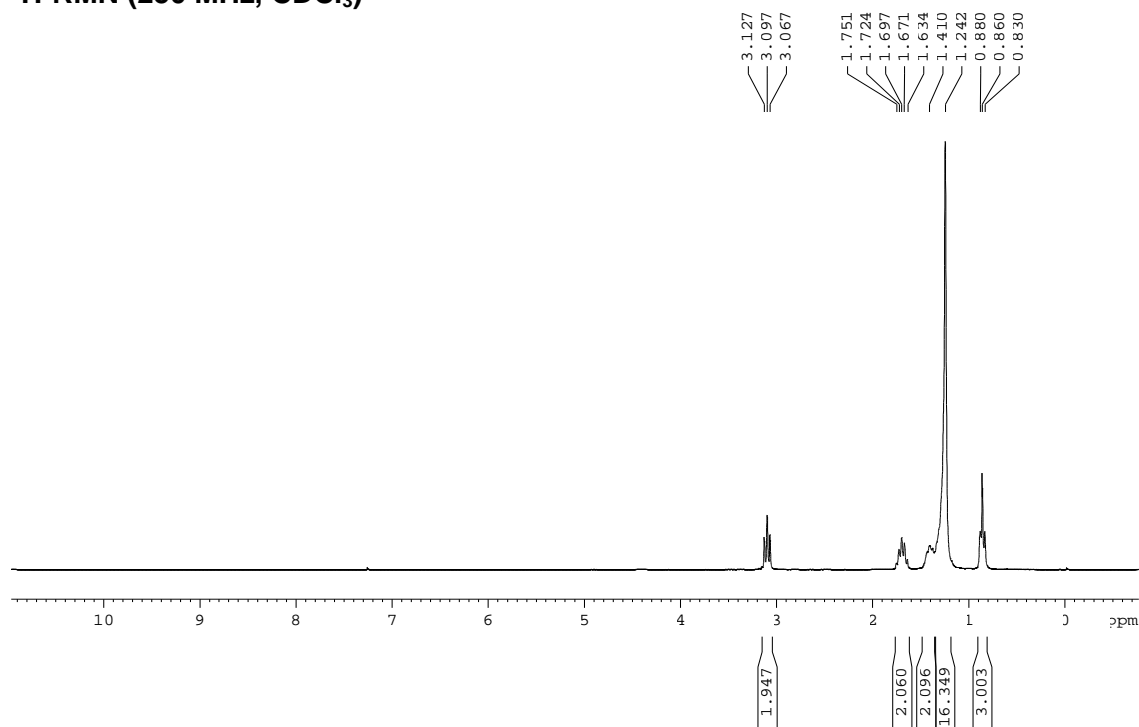
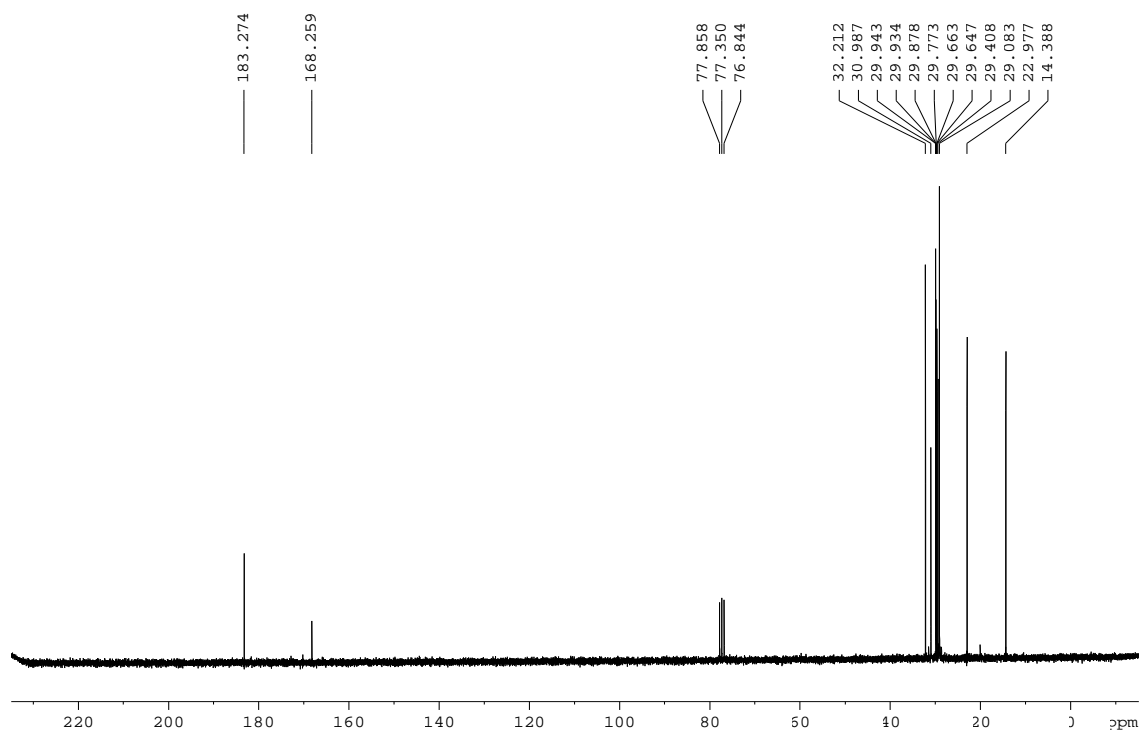
2,4-dicloro-6-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltiol)-1,3,5-triazina, 45.<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### IR (ATR)

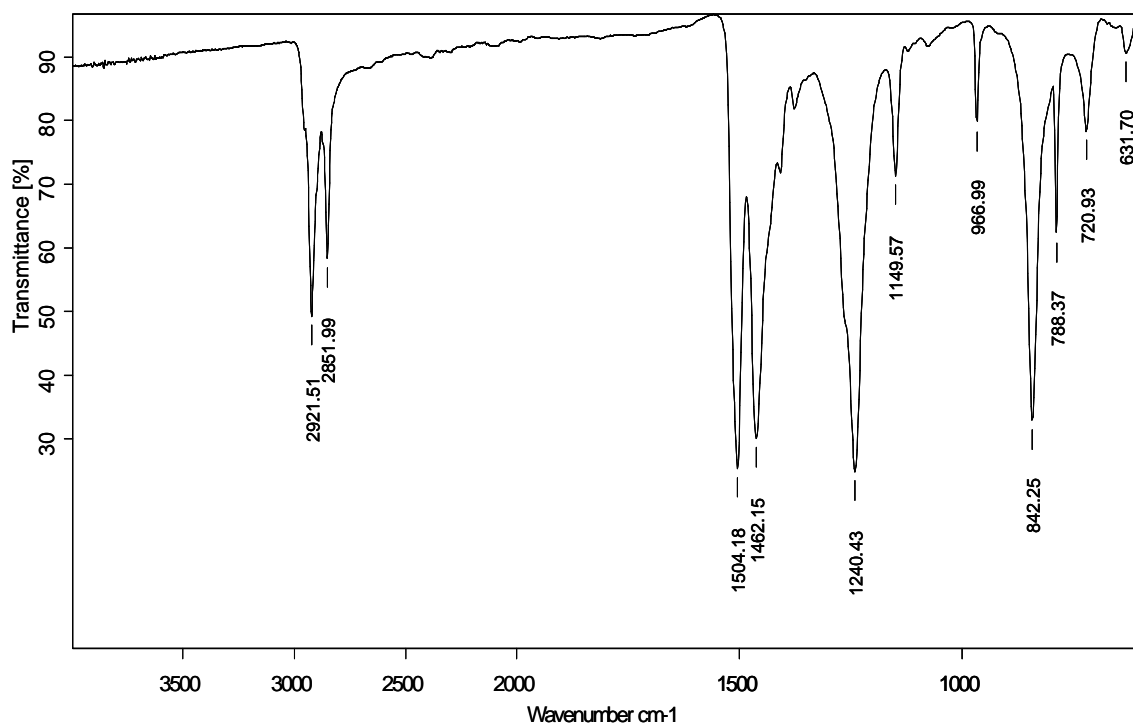




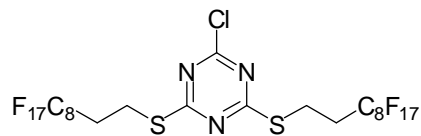
## 2-cloro-4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina, 34.

 $^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

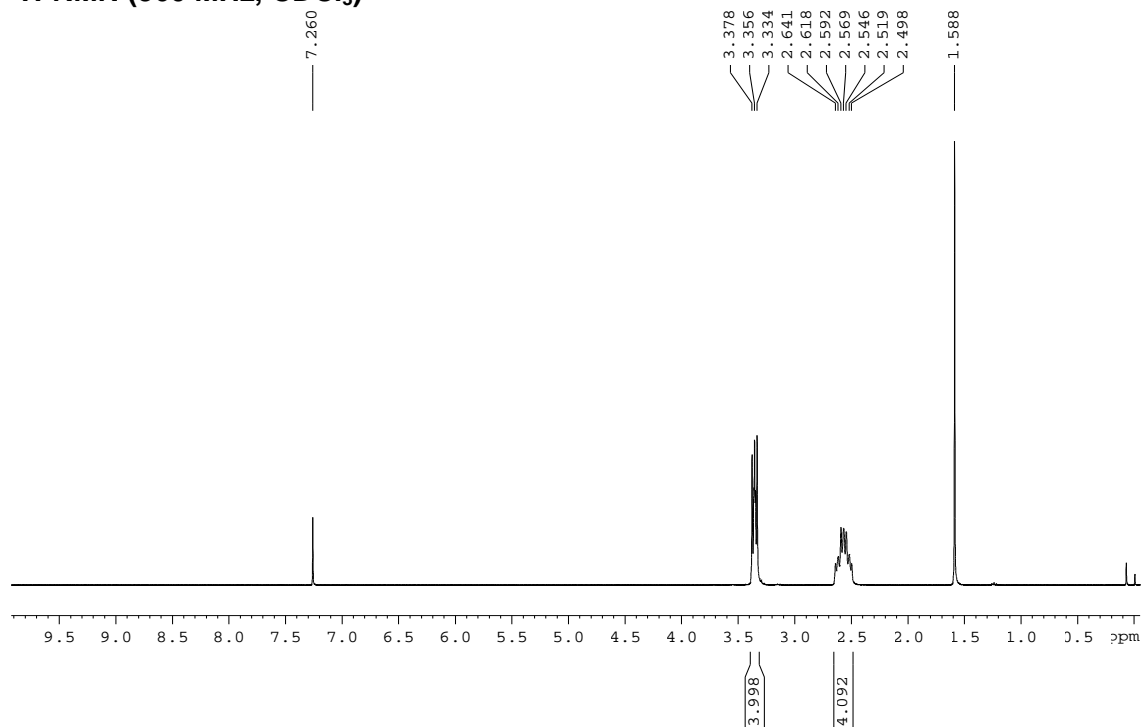
IR (ATR)



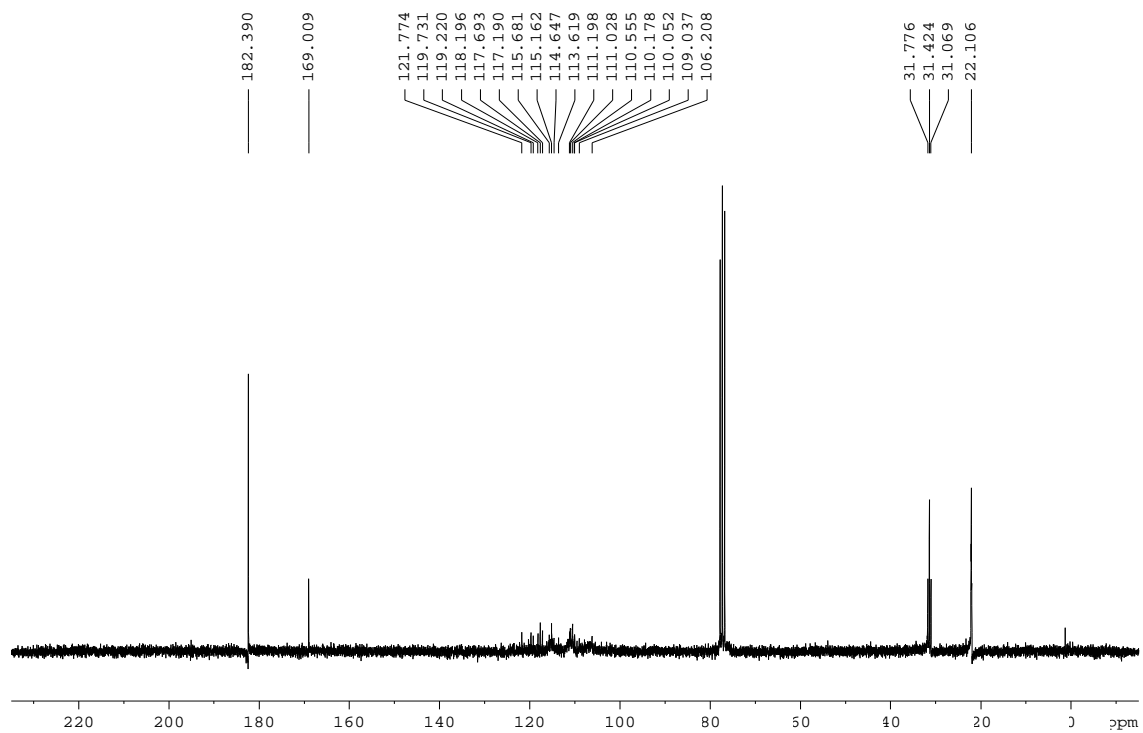
2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltiol)-  
1,3,5-triazina, 39.



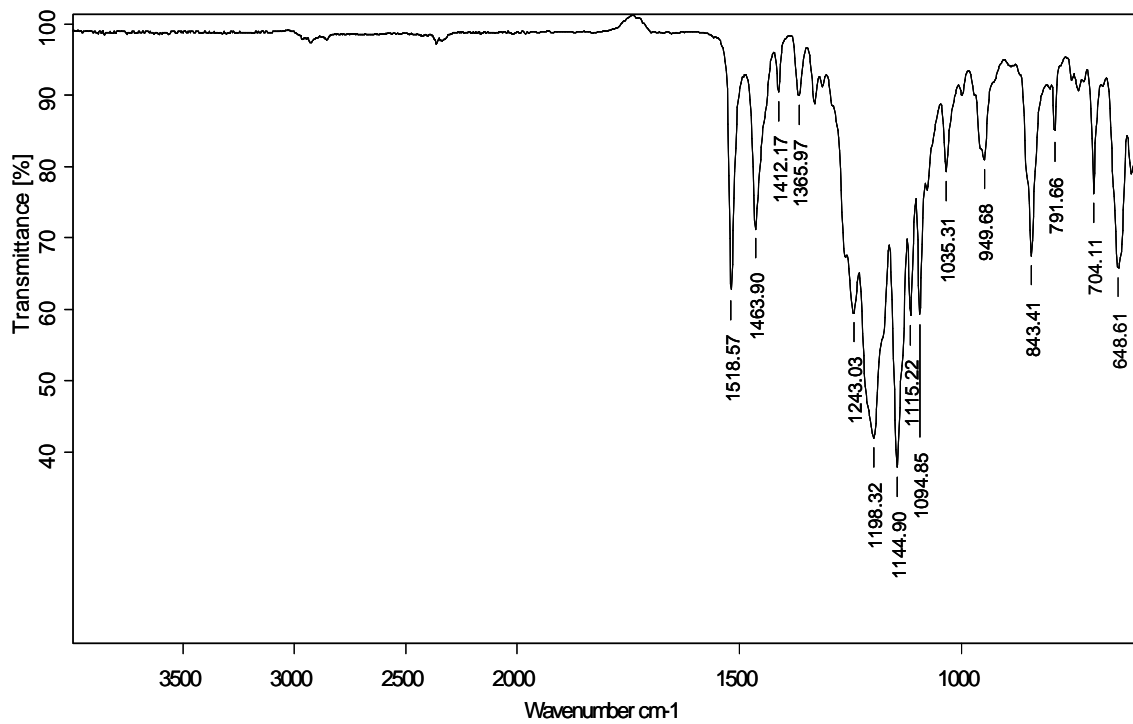
<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



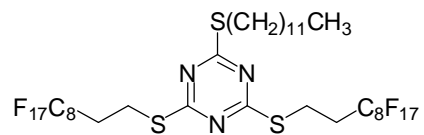
<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



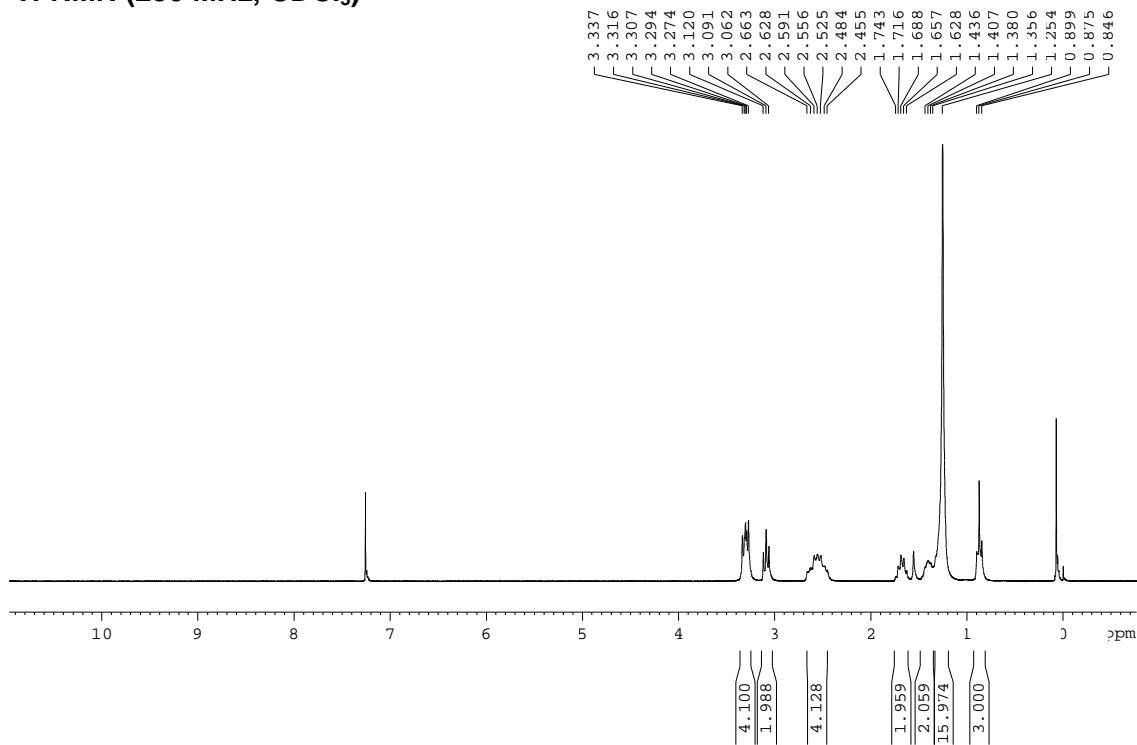
### IR (ATR)



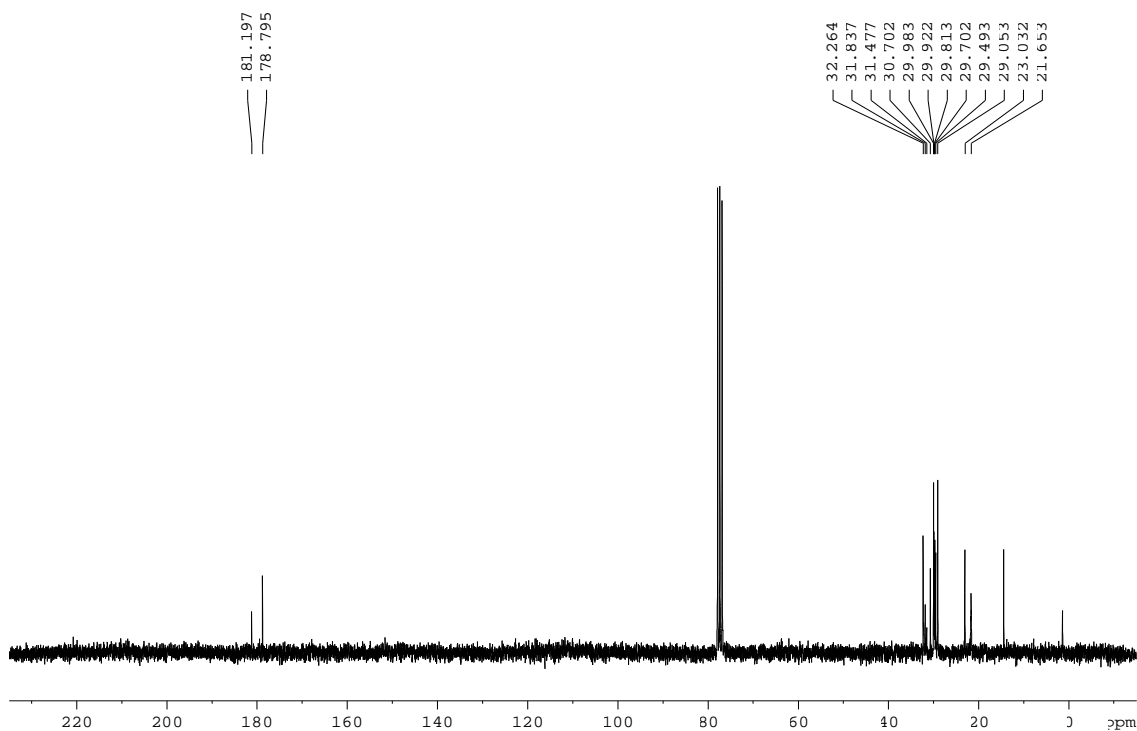
2-dodecil-4,6-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecilitio)-  
1,3,5-triazina, 56.



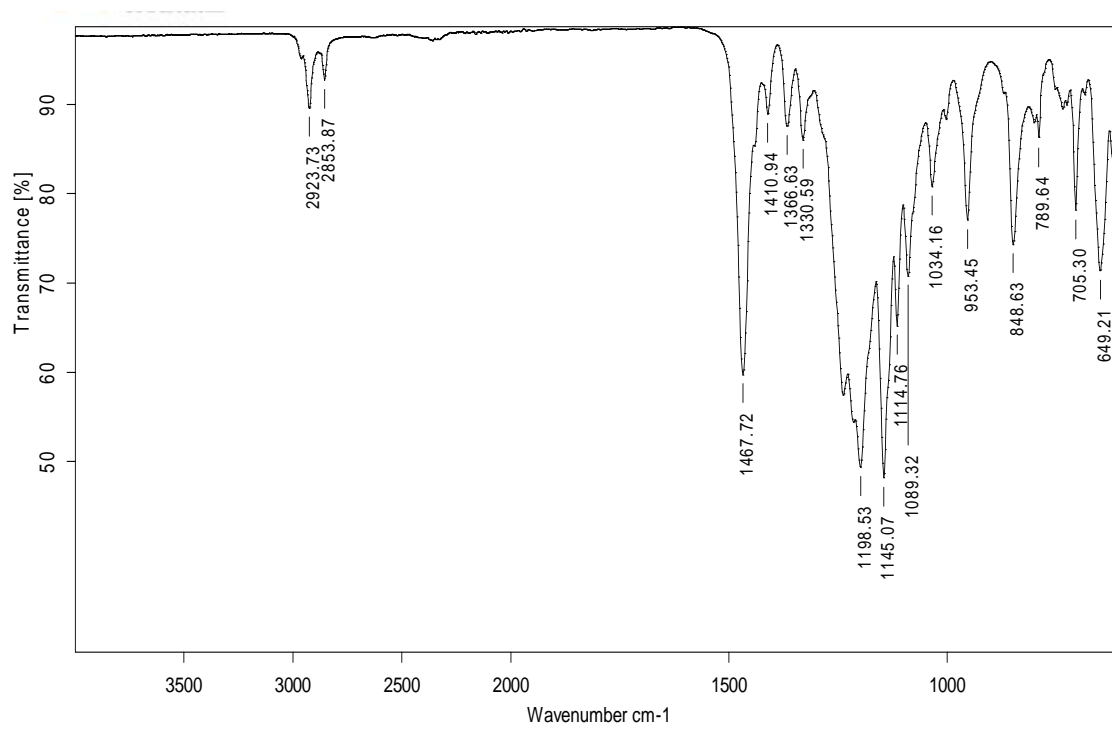
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



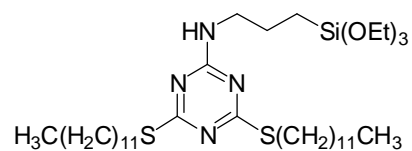
<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



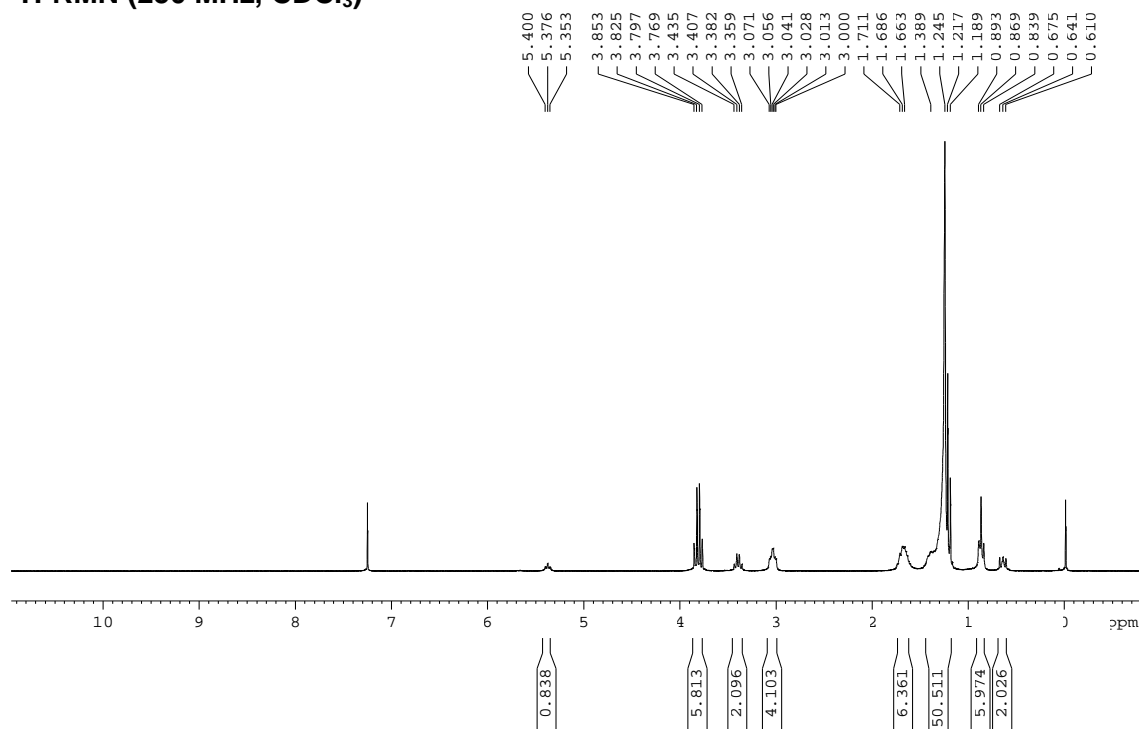
### IR (ATR)



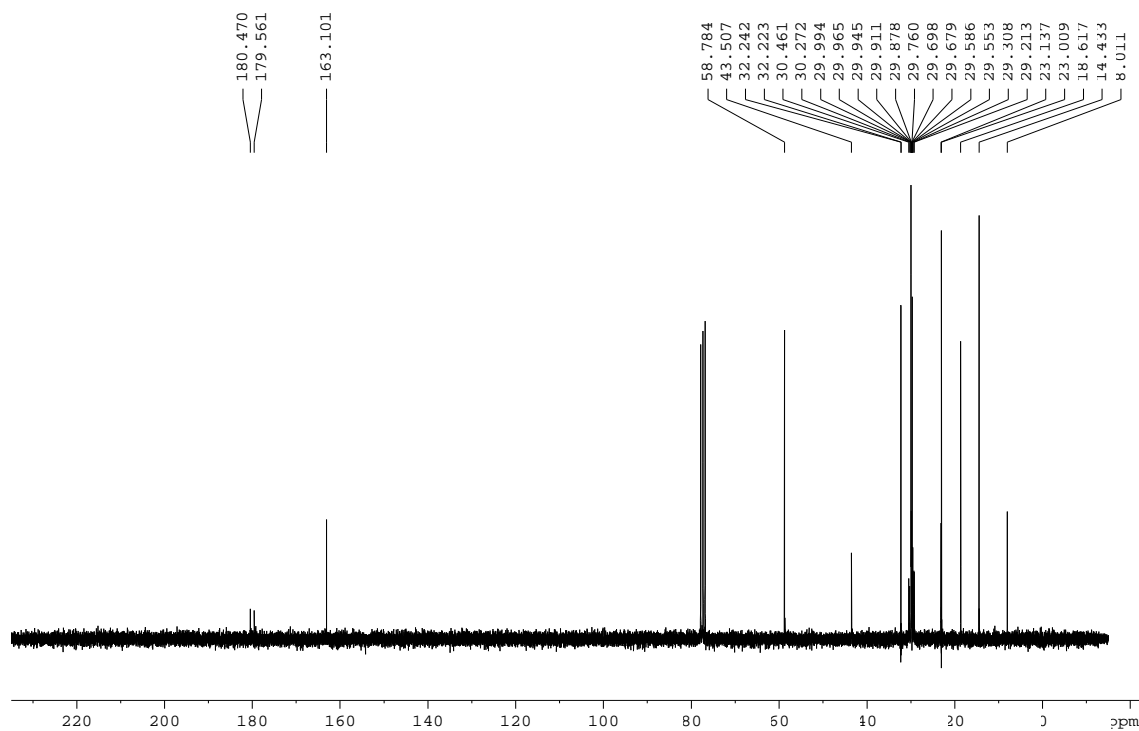
4,6-bis(dodeciltio)-*N*-(3-(triètoxissilil)propil)-  
1,3,5-triazina-2-amina, 36.



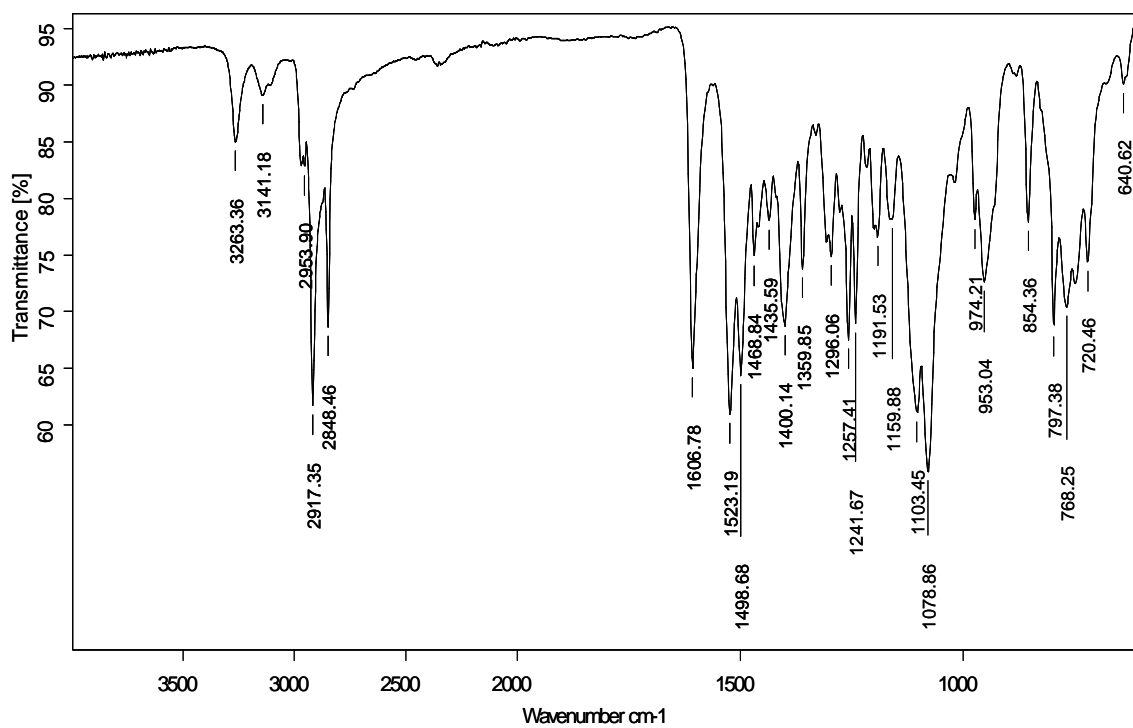
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

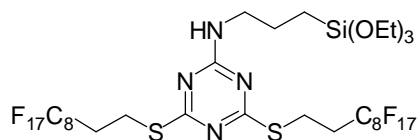


IR (ATR)

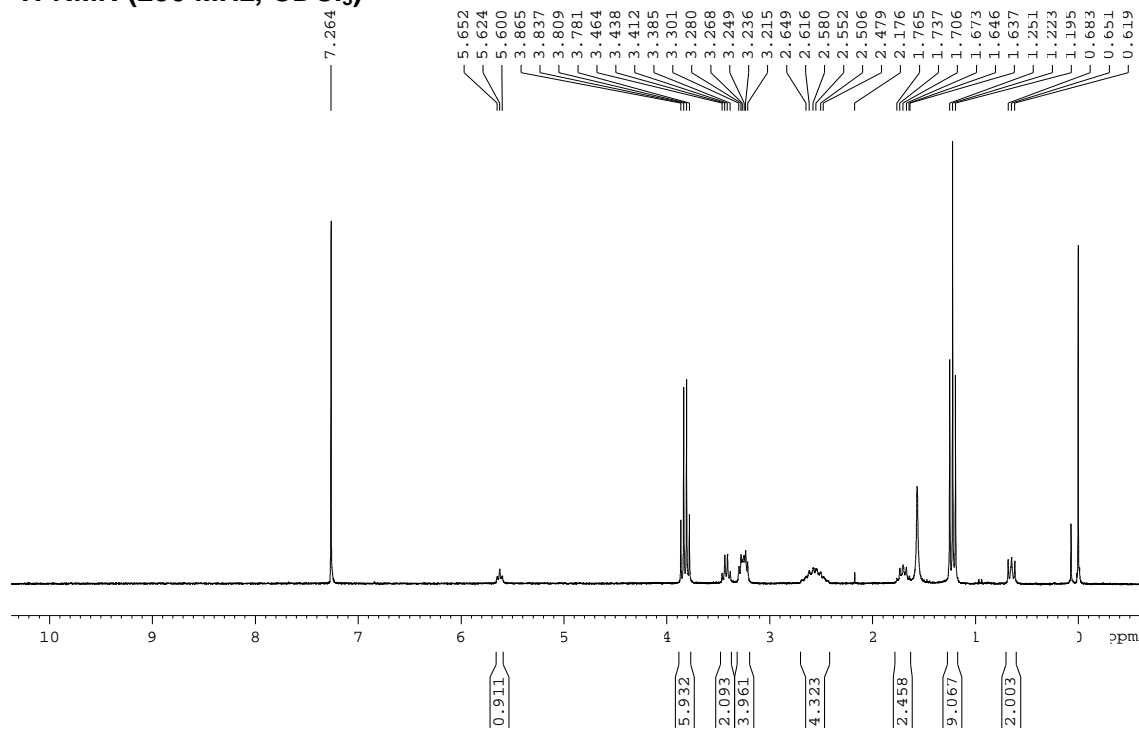




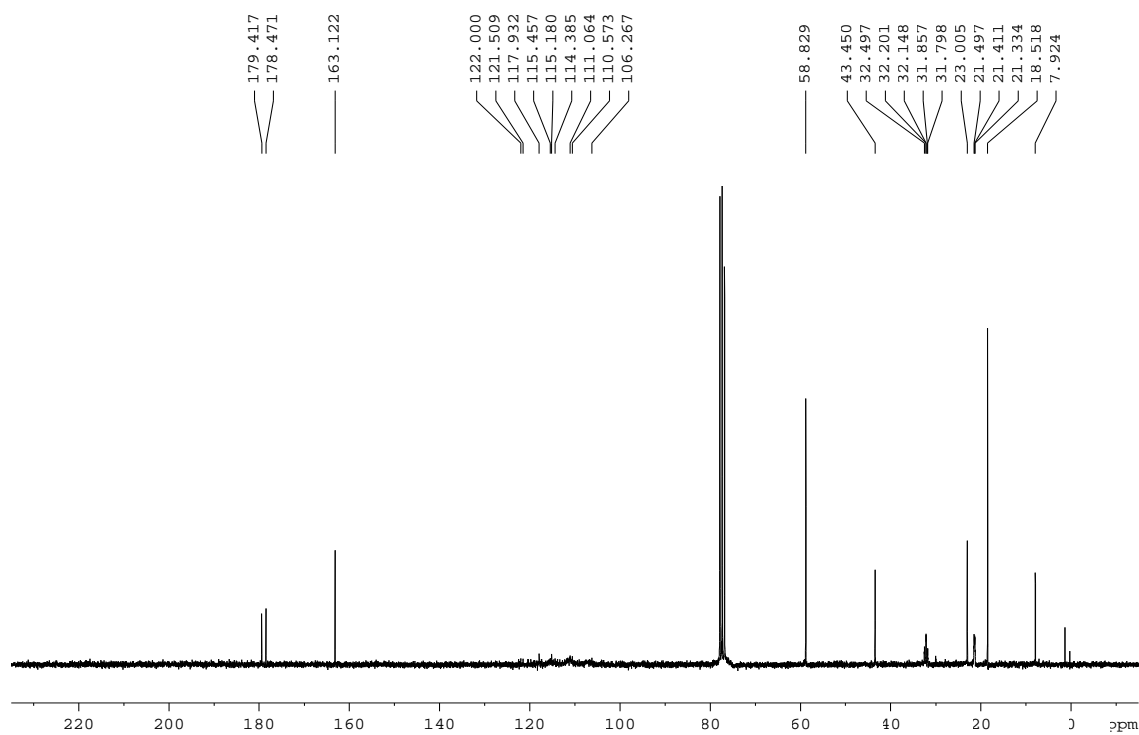
4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecilio)-  
*N*-(3-(triètosisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, 40.



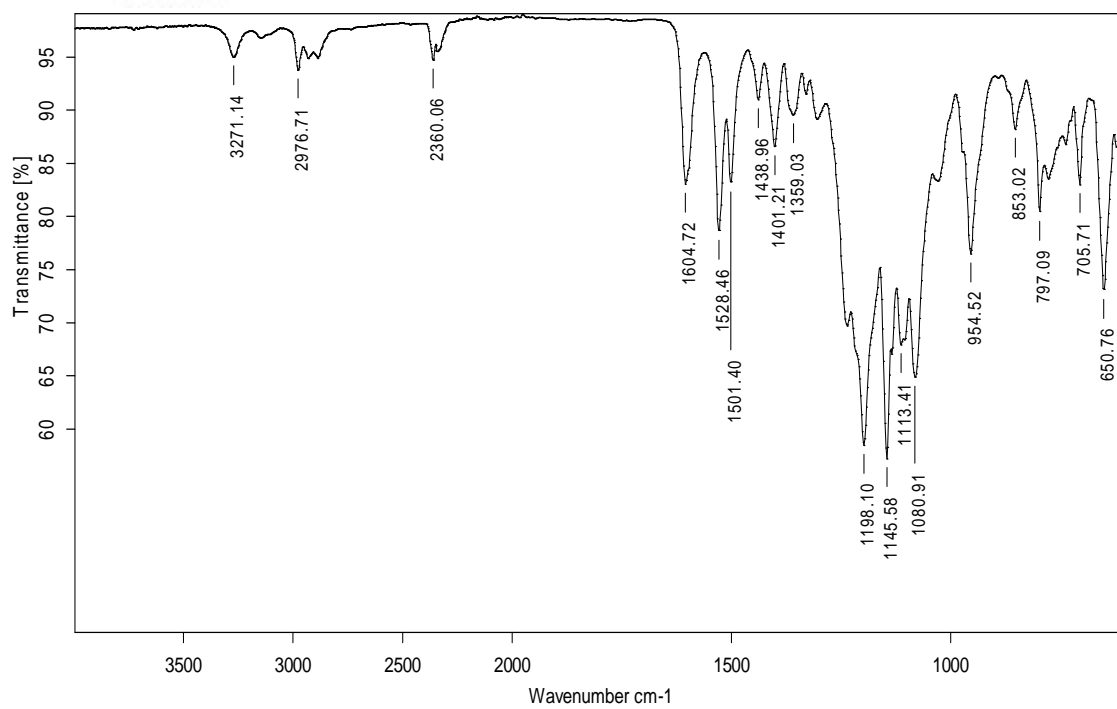
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



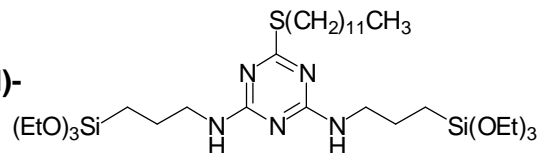
<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



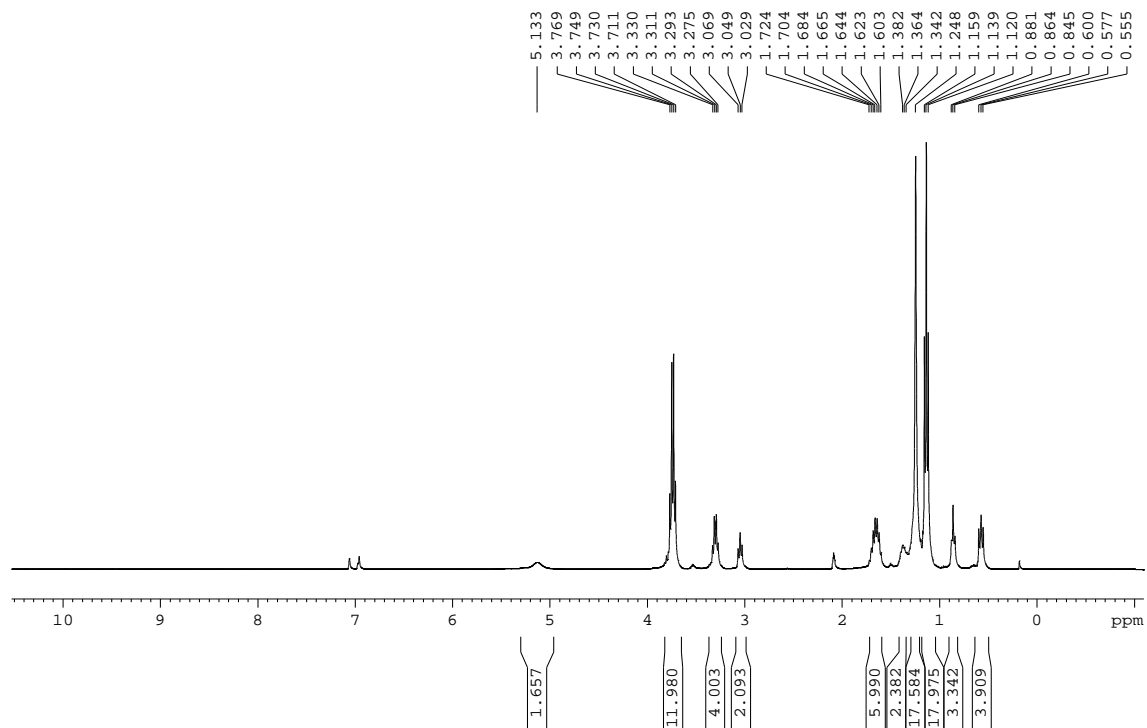
### IR (ATR)



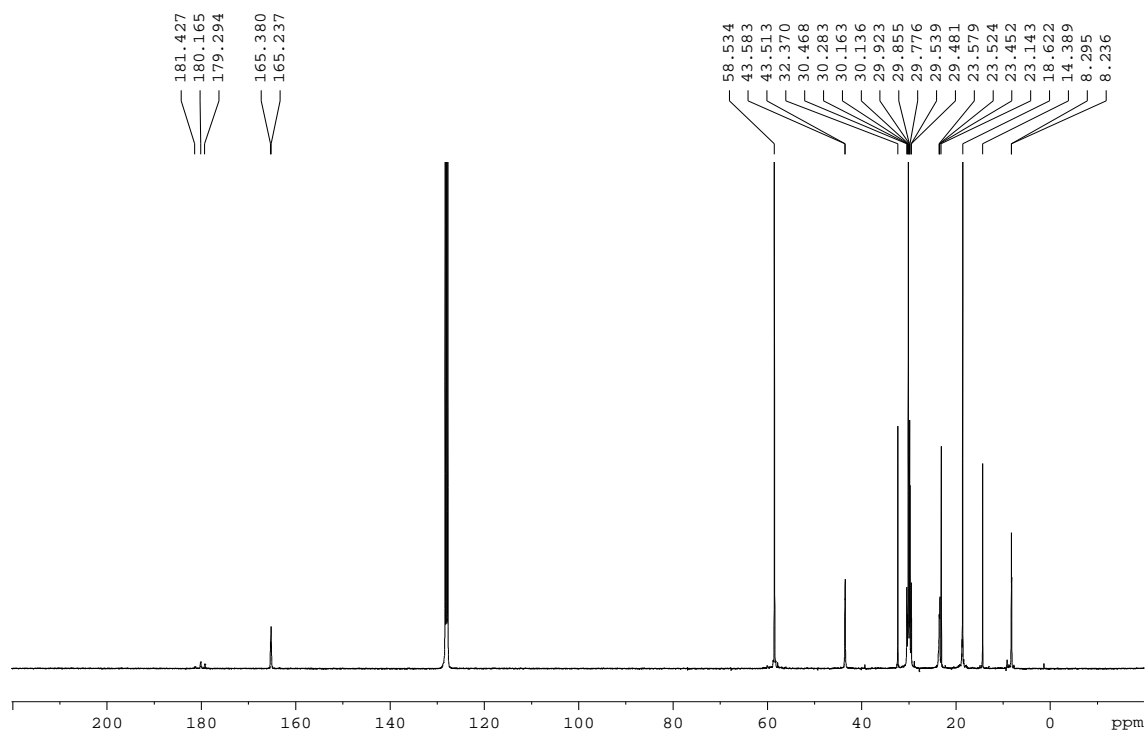
6-(dodeciltio)- $N^2,N^4$ -bis(3-(triètoxissilil)propil)-  
1,3,5-triazina-2,4-diamina, 44.



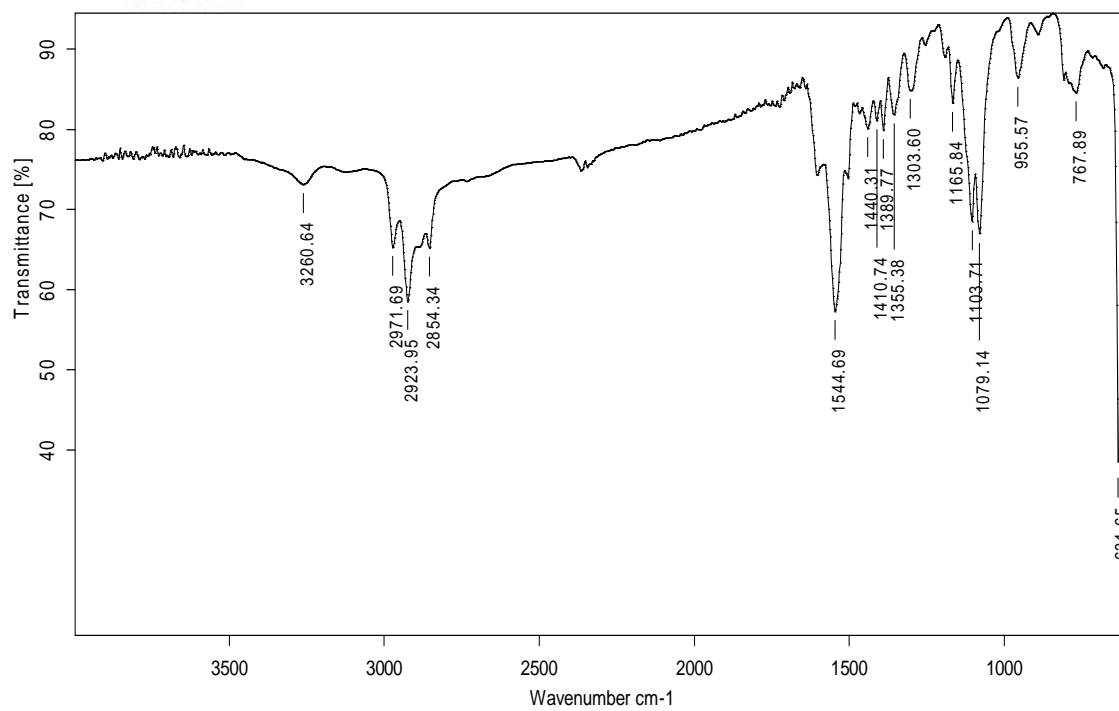
$^1\text{H}$ -RMN (360 MHz, toluè- $d_8$ , 80°C)



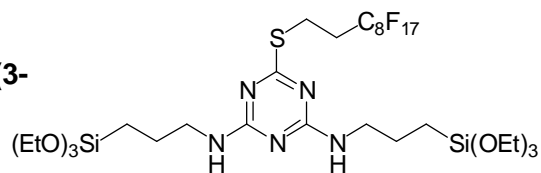
$^{13}\text{C}$ -RMN (90 MHz, benze- $d_6$ )



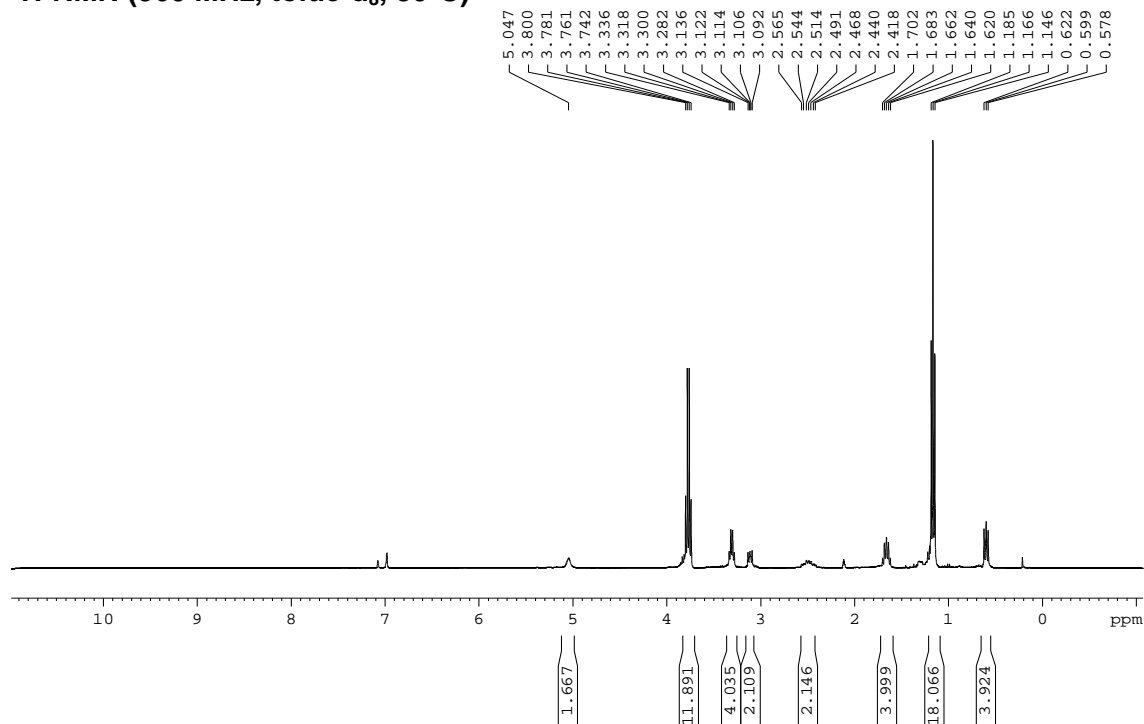
### IR (ATR)



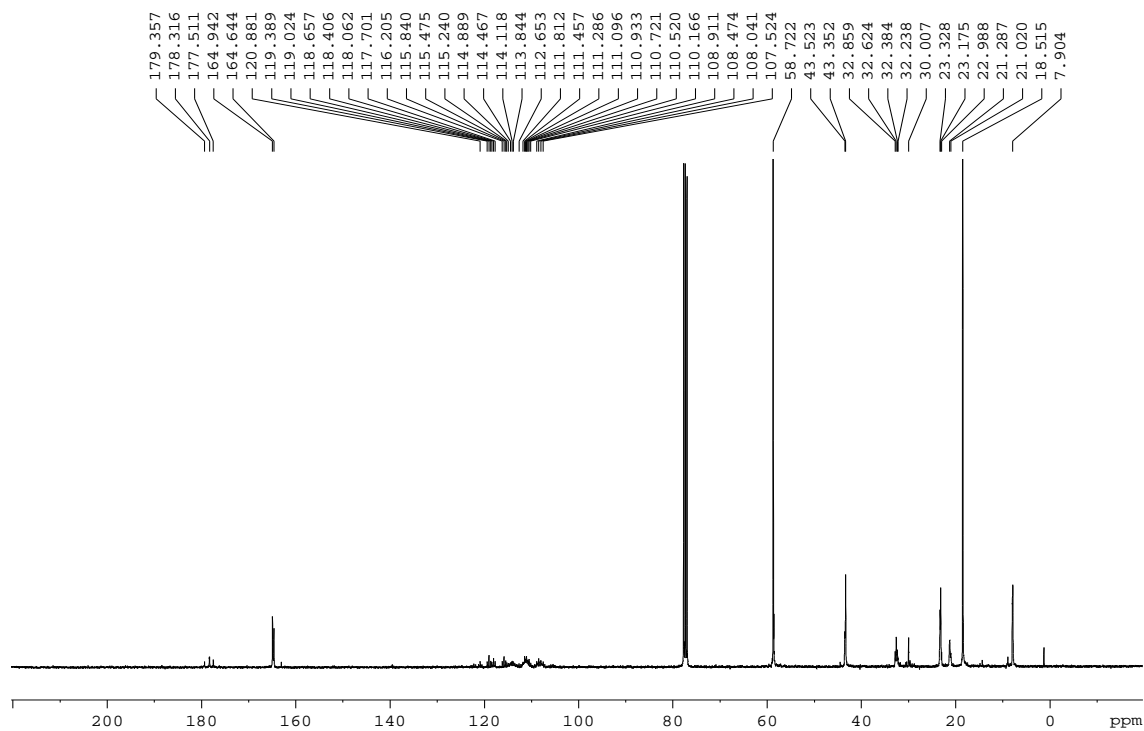
6-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-bis(3-(trietoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, 46.



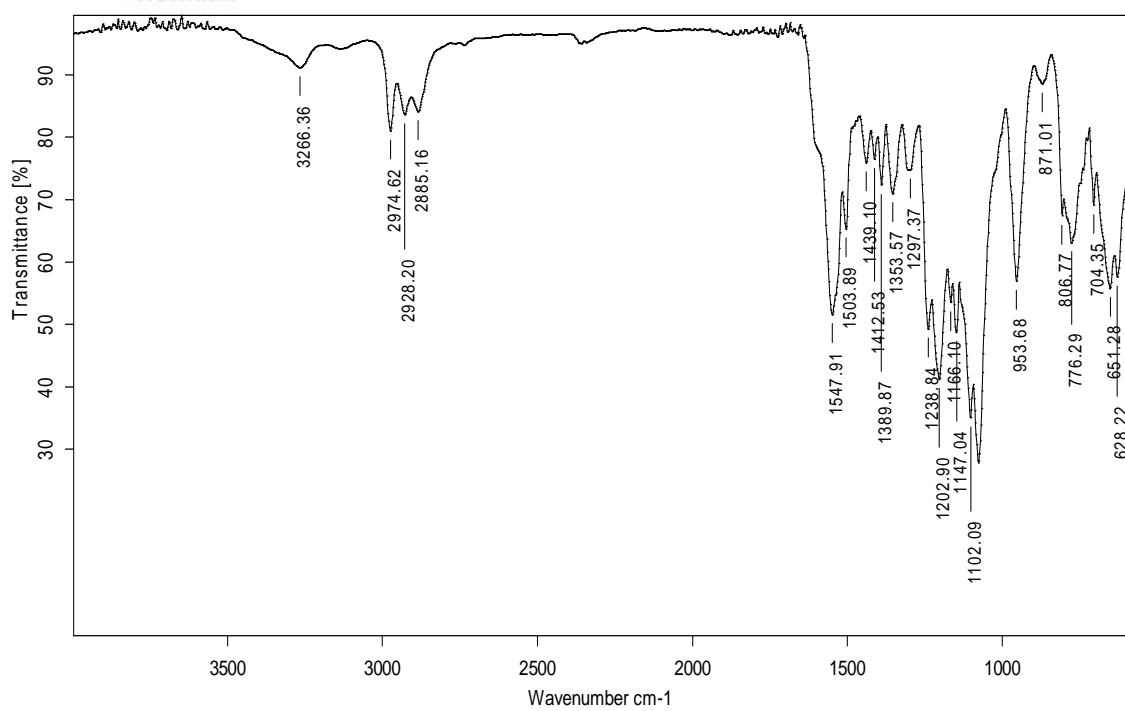
<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, toluè-d<sub>8</sub>, 80°C)



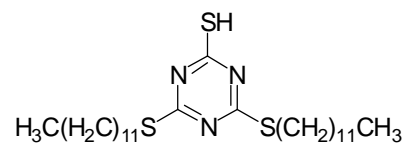
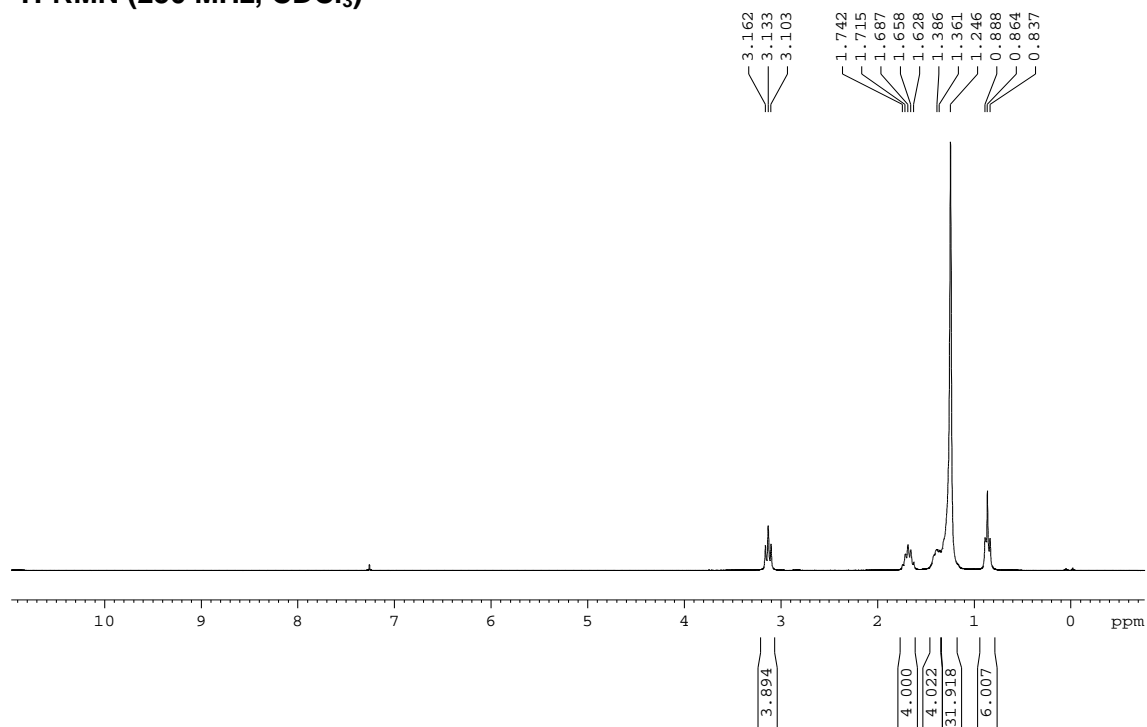
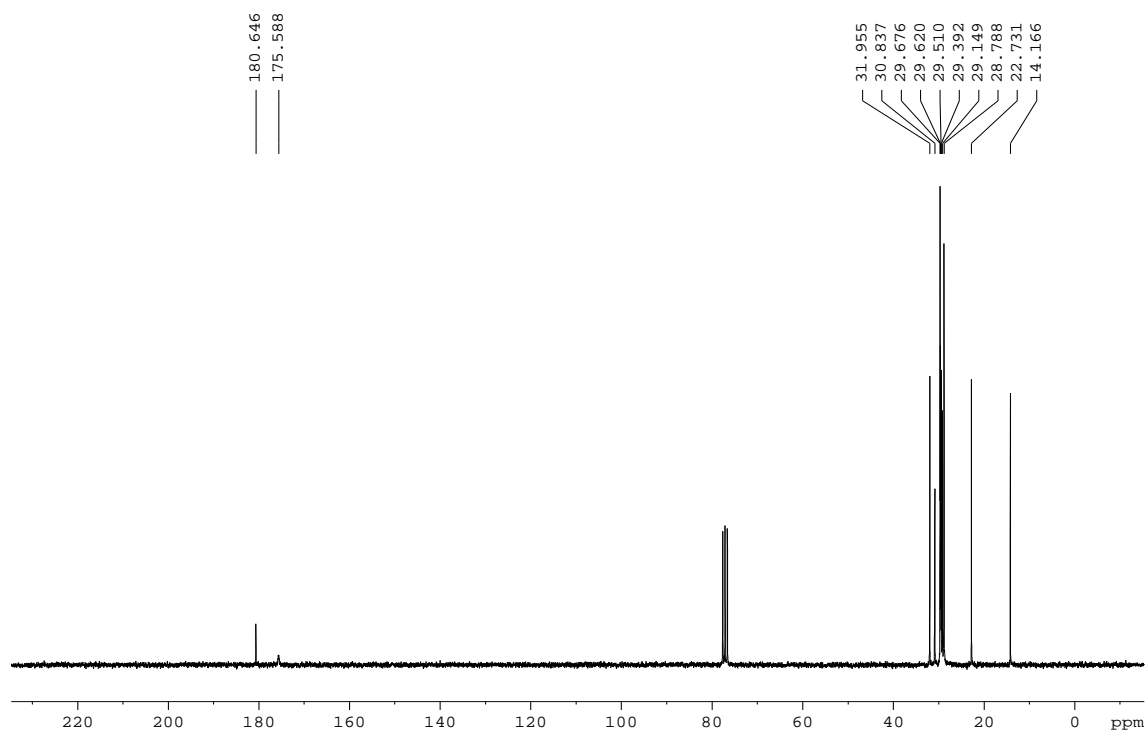
<sup>13</sup>C-RMN (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



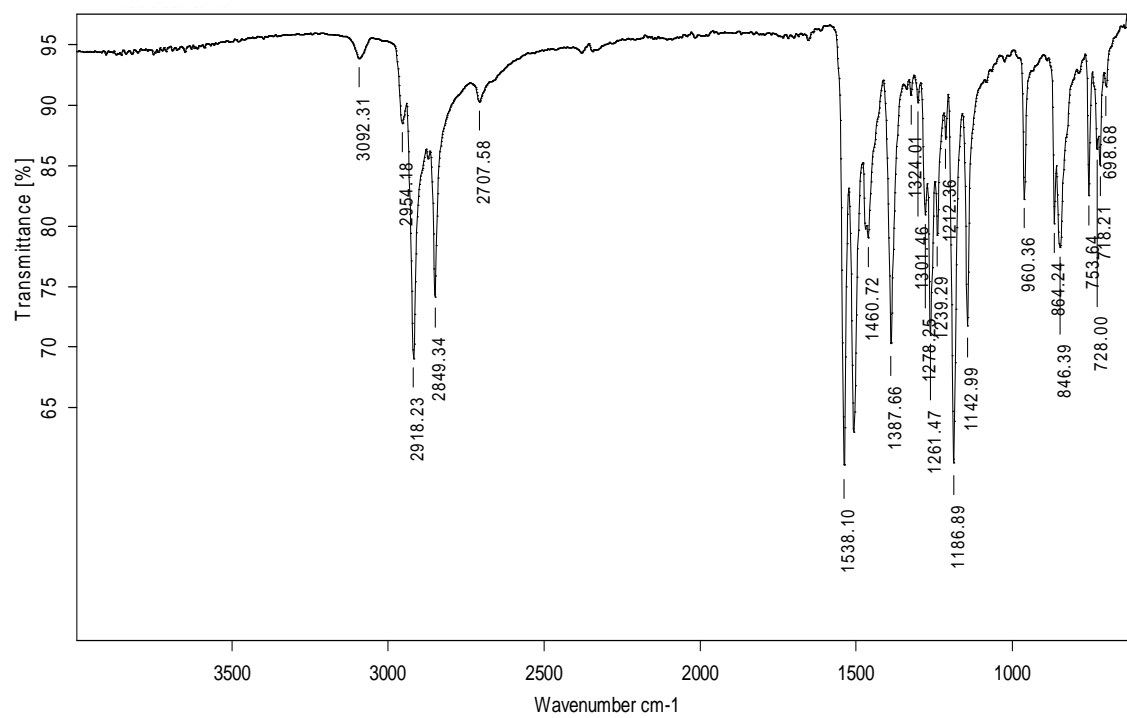
IR (ATR)



## 4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazina-2-tiol, 57.

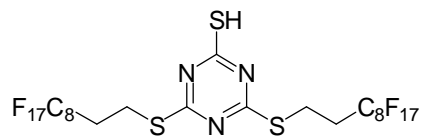
 $^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C}$ -RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### IR (ATR)

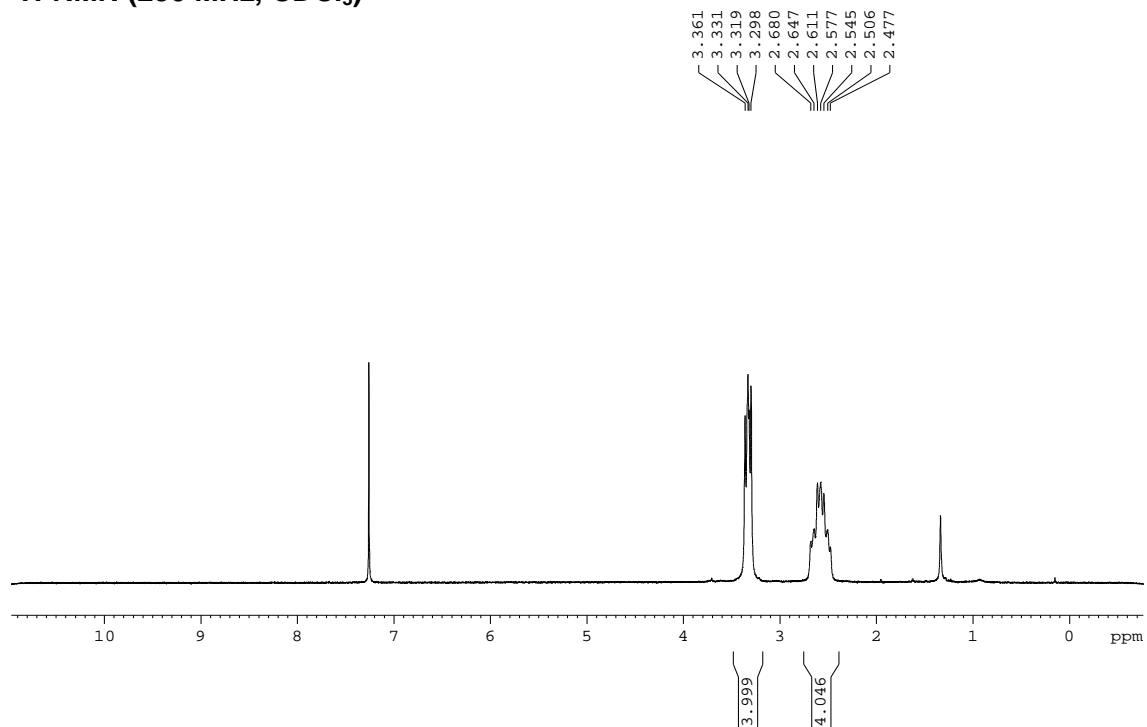




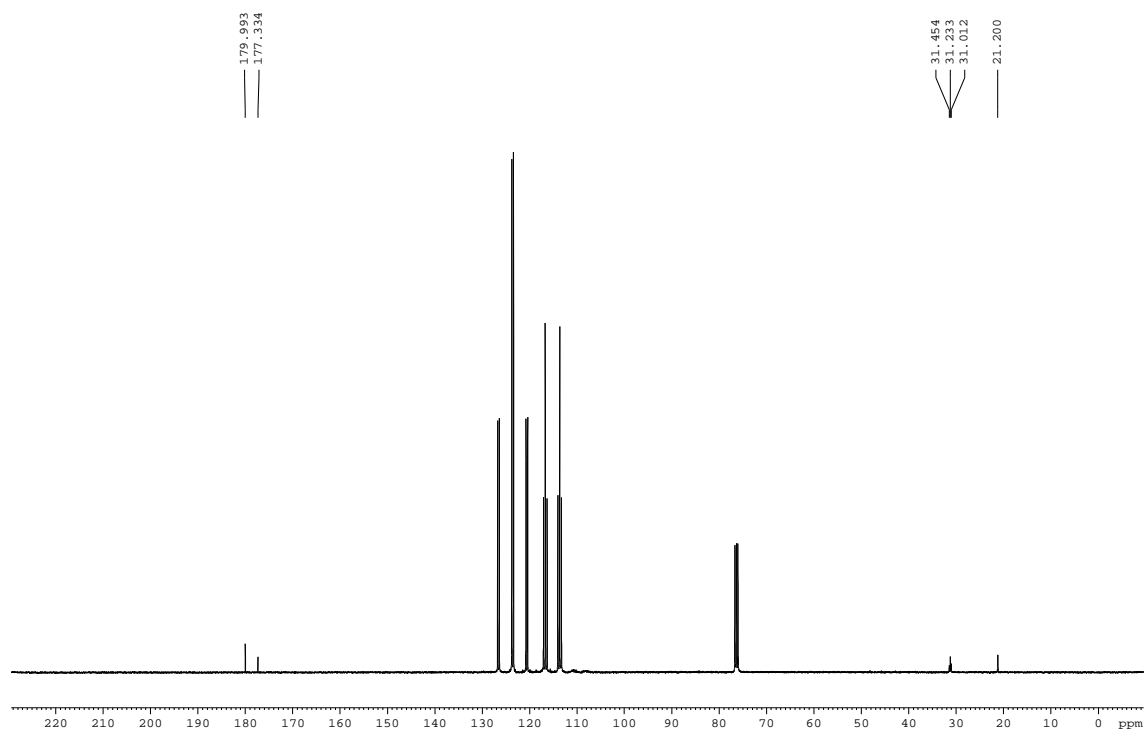
4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-  
1,3,5-triazina-2-tiol, 58.



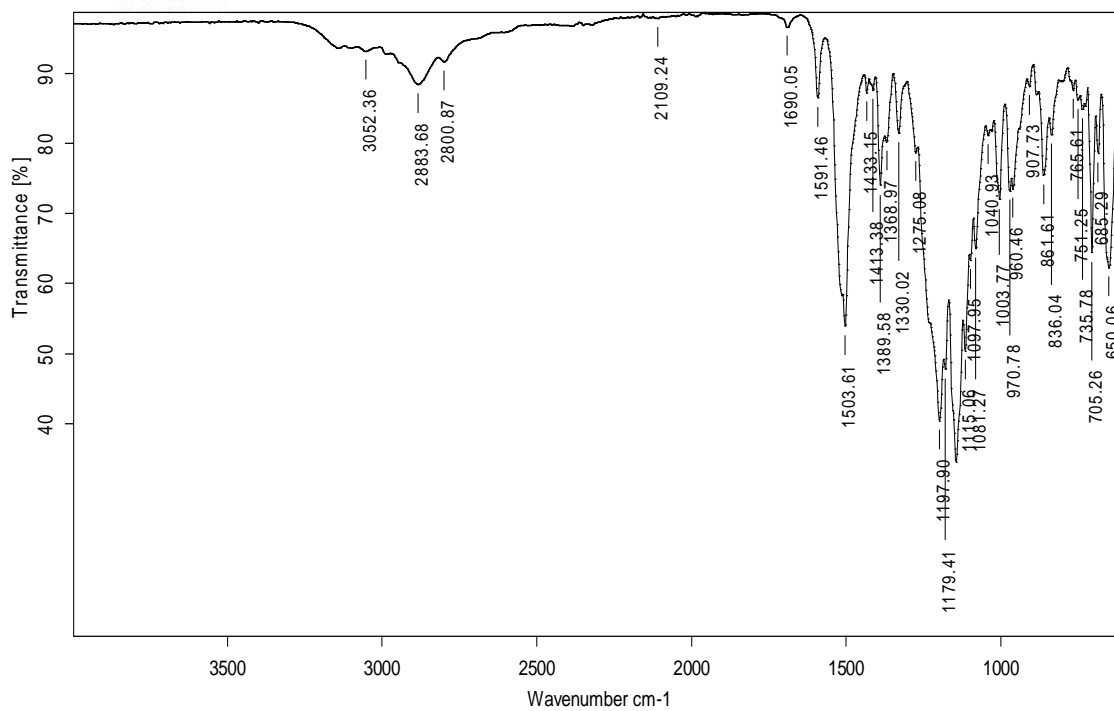
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

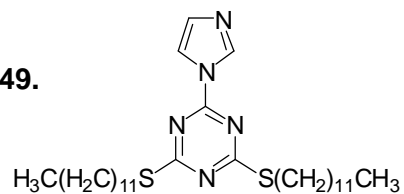
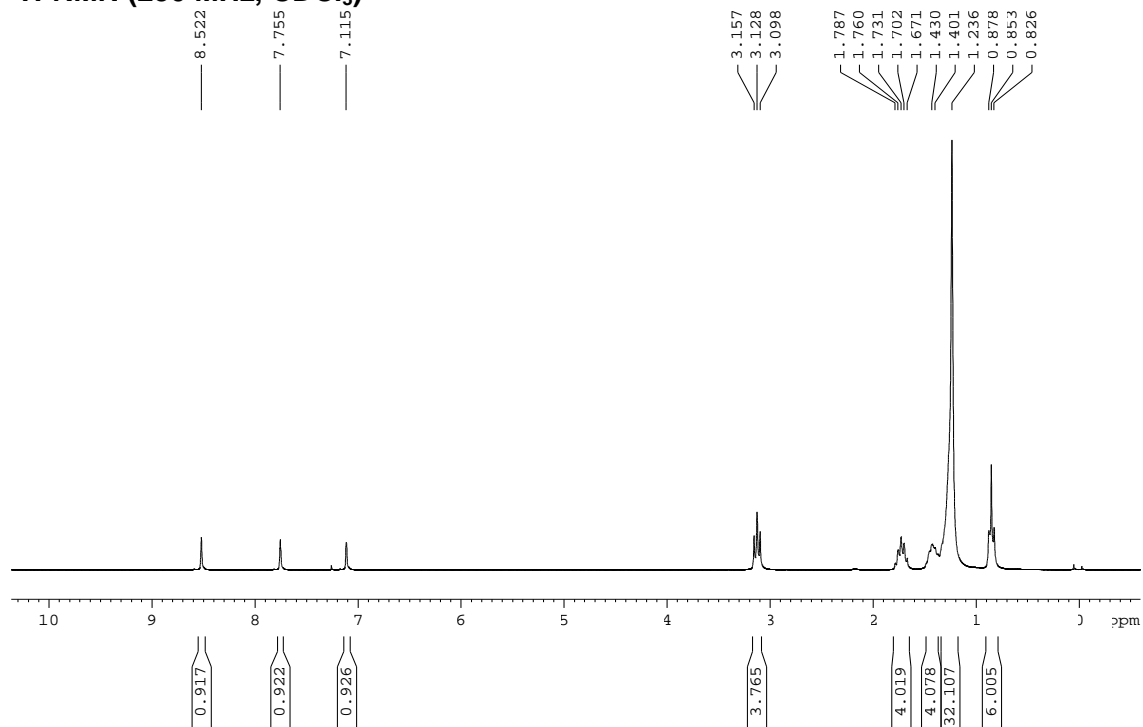
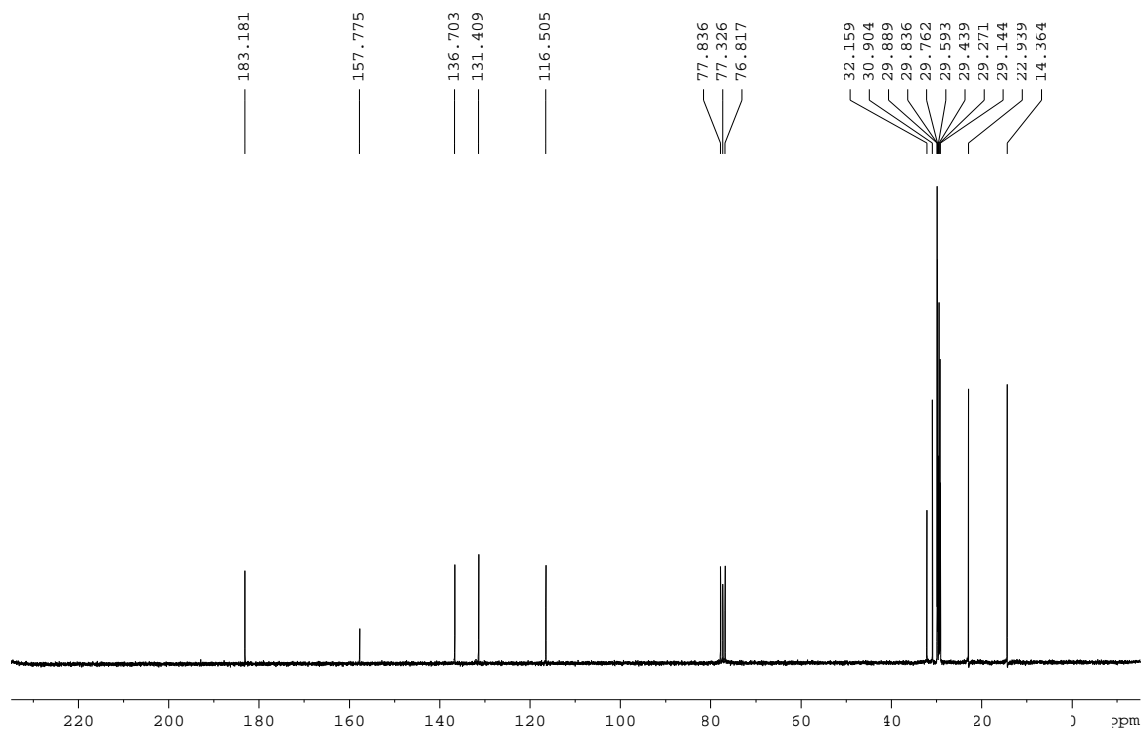


<sup>13</sup>C-RMN (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

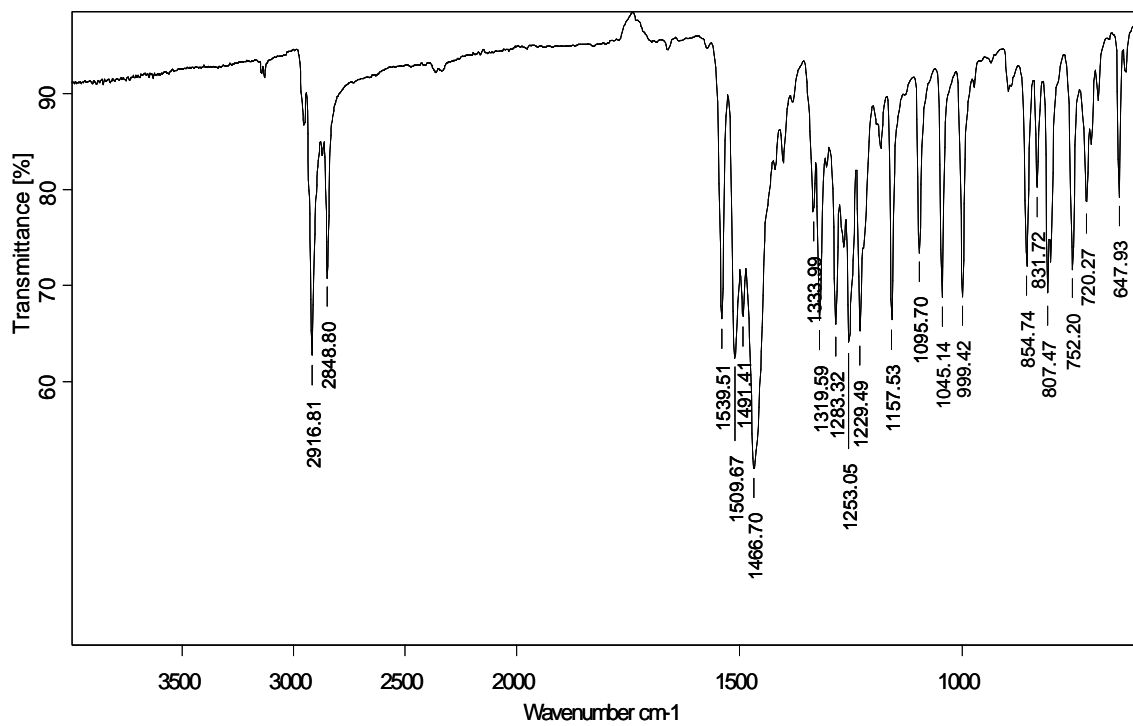


### IR (ATR)

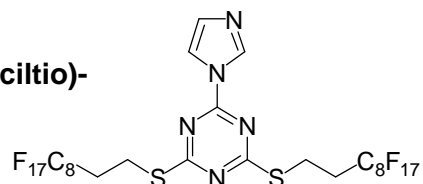


2-(1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(dodeciltio)- 1,3,5-triazina, 49.<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

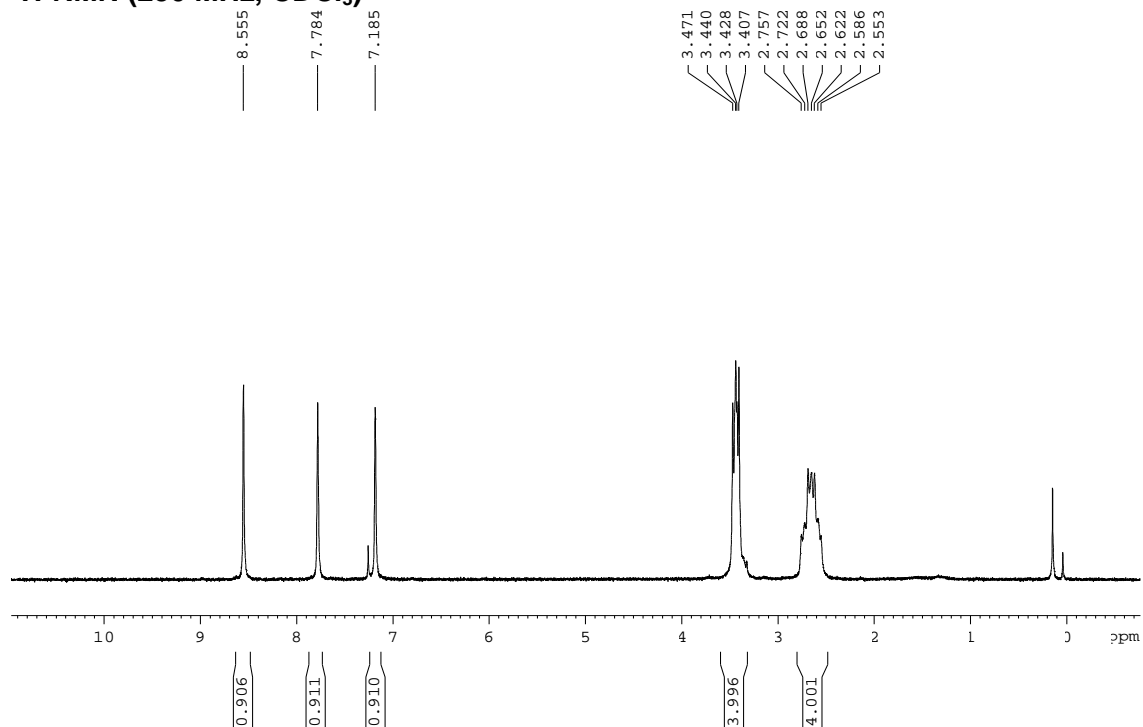
### IR (ATR)



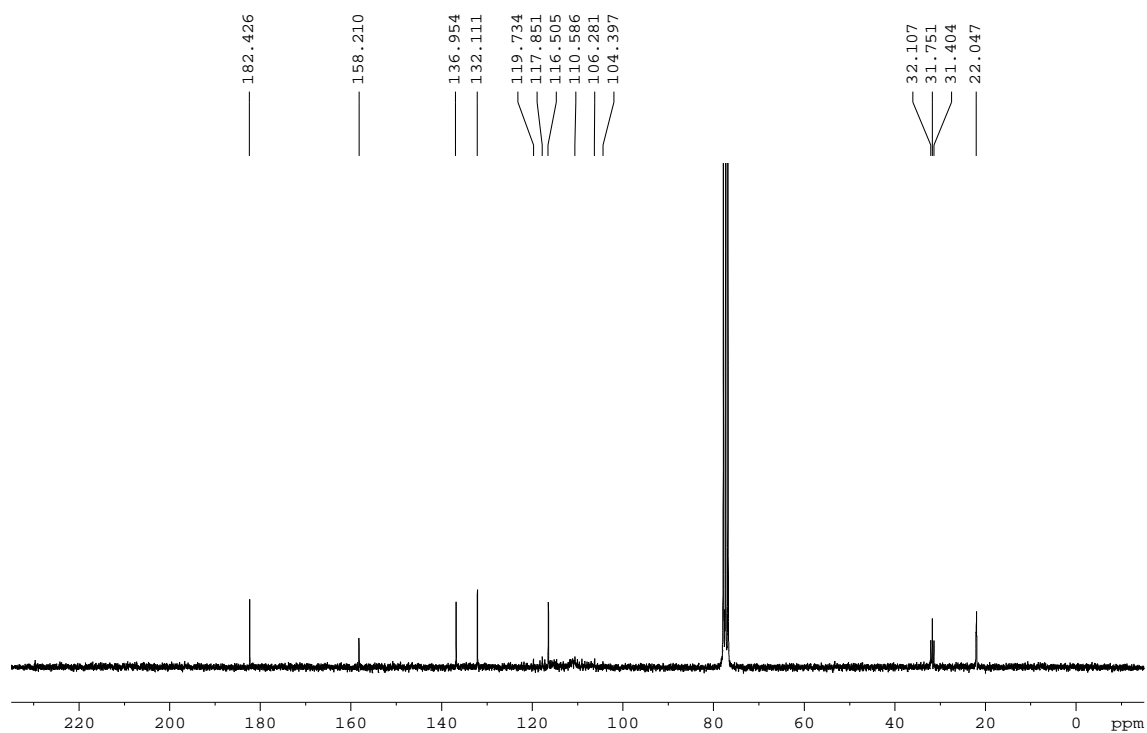
2-(1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 51.



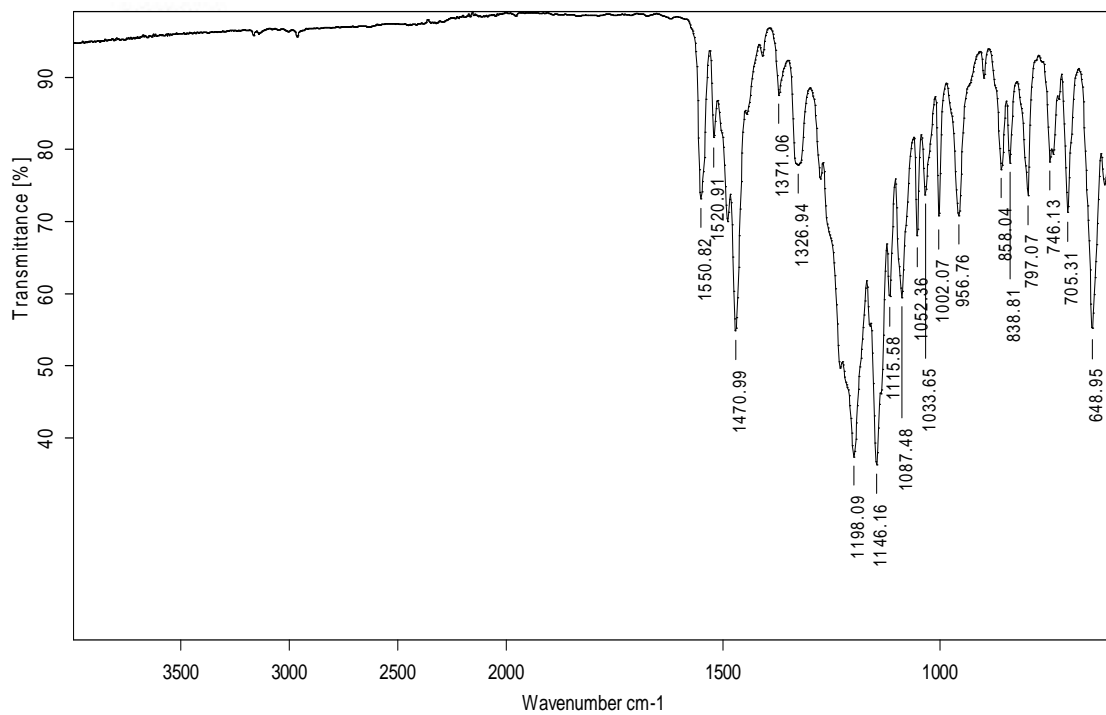
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



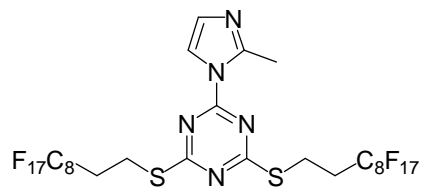
<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



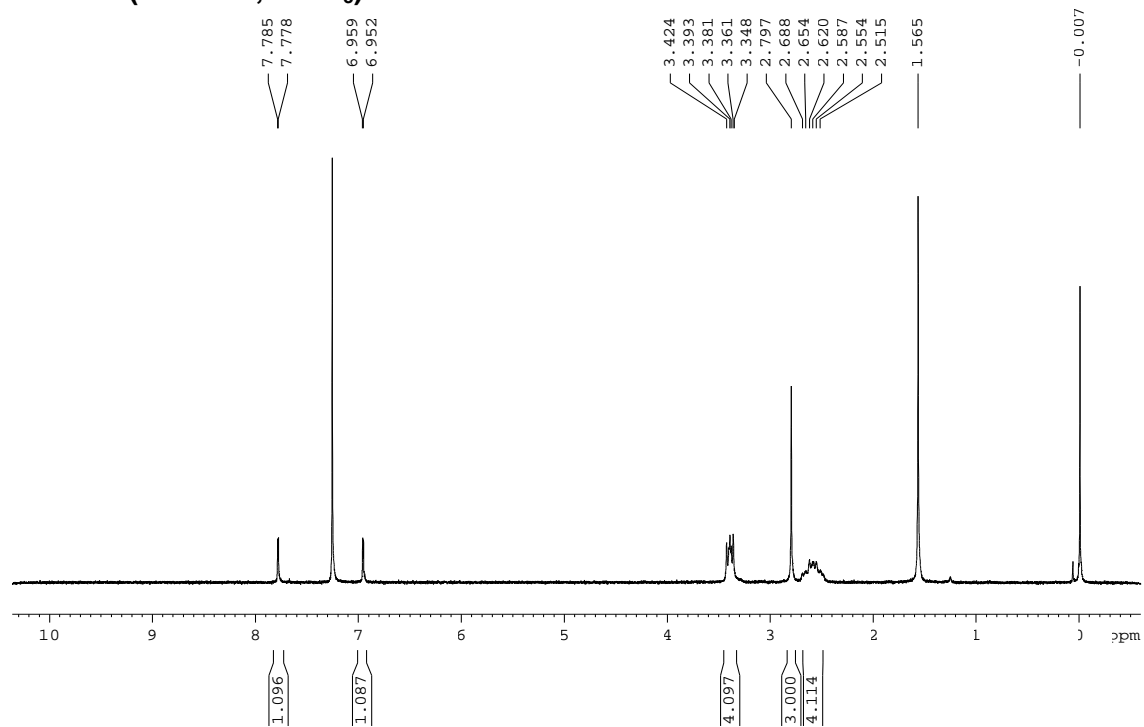
IR (ATR)



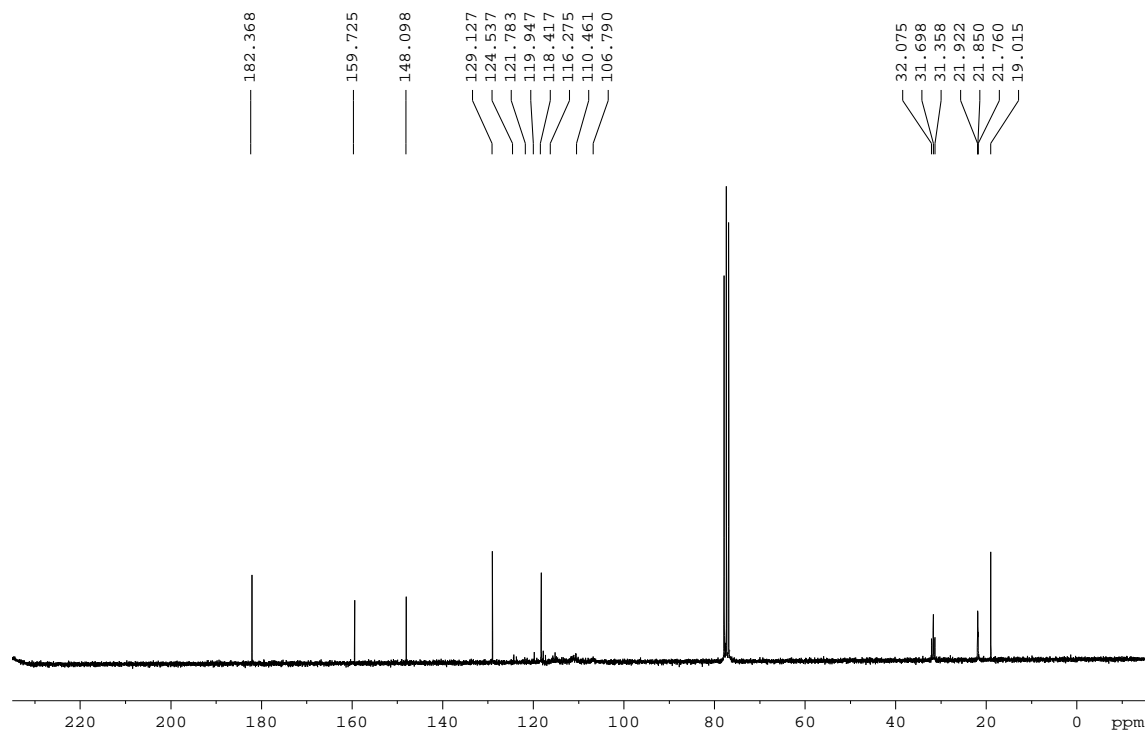
2-(2-metil-1*H*-imidazol-1-il)-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 54.



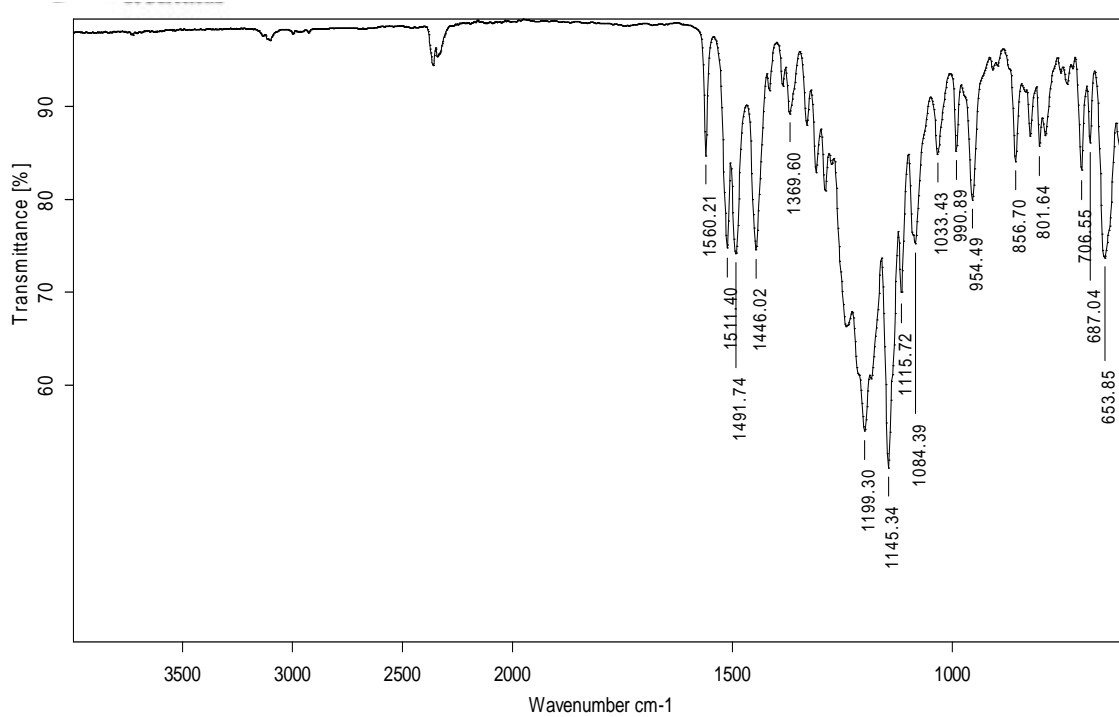
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

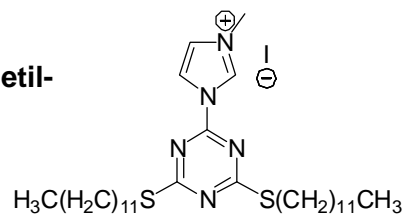


### IR (ATR)

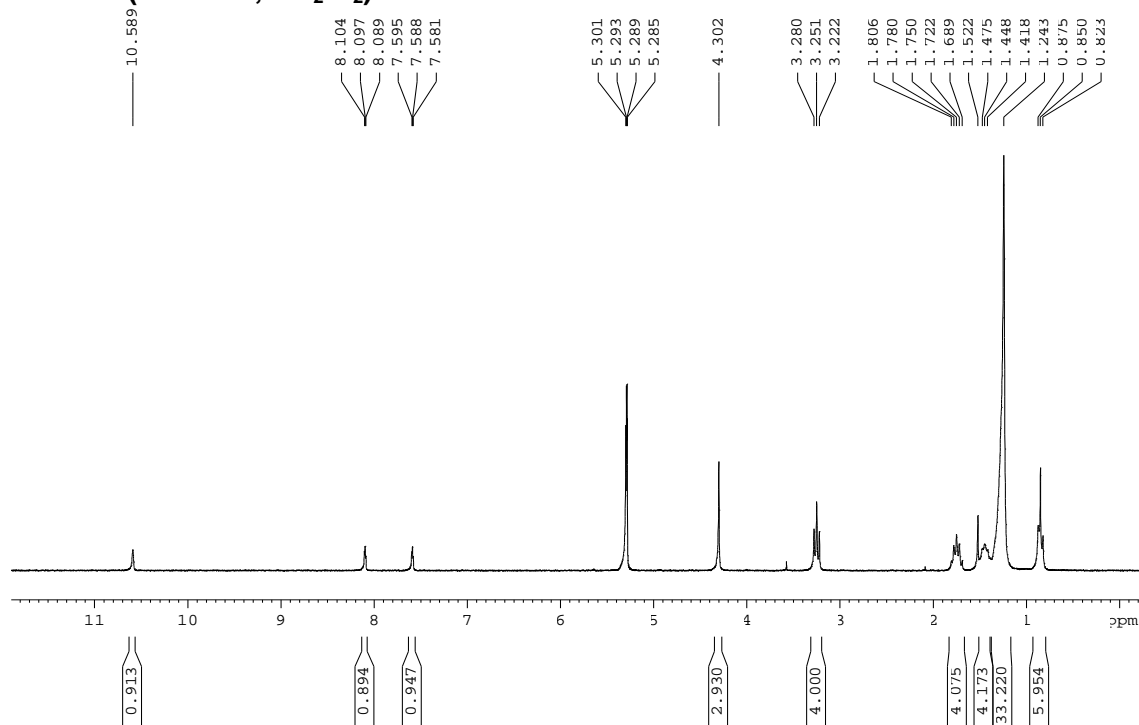




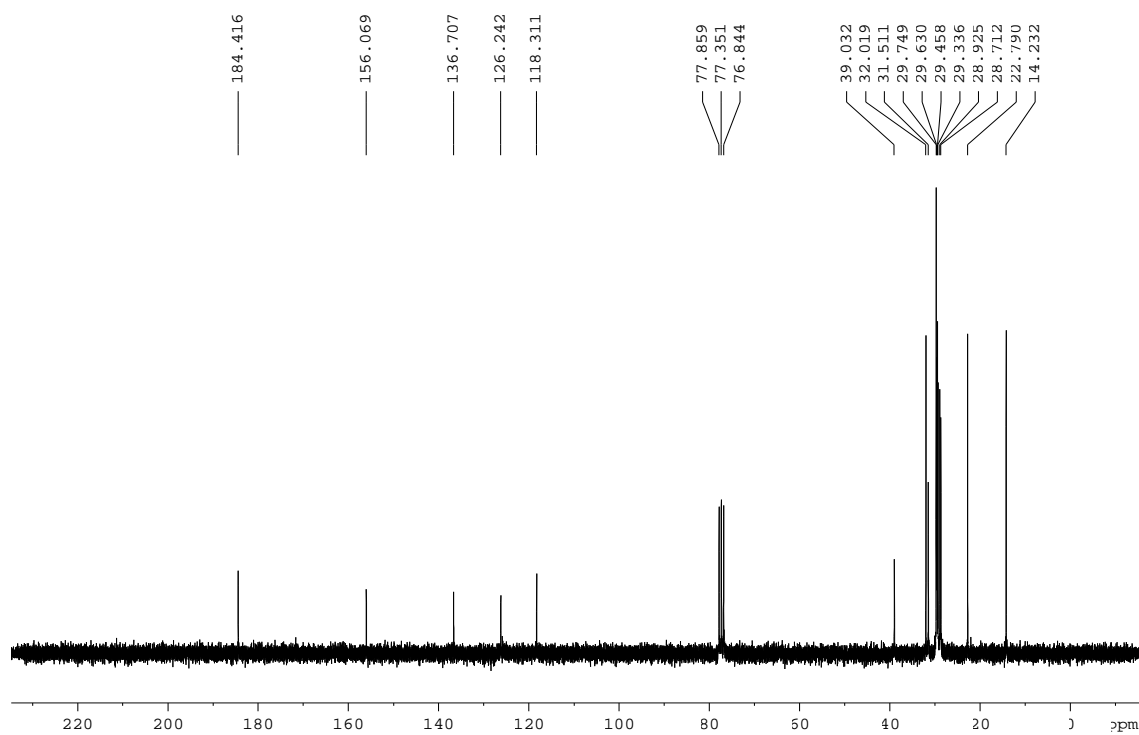
Iodur de 1-(4,6-bis(dodeciltio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1*H*-imidazol-3-i, 50.



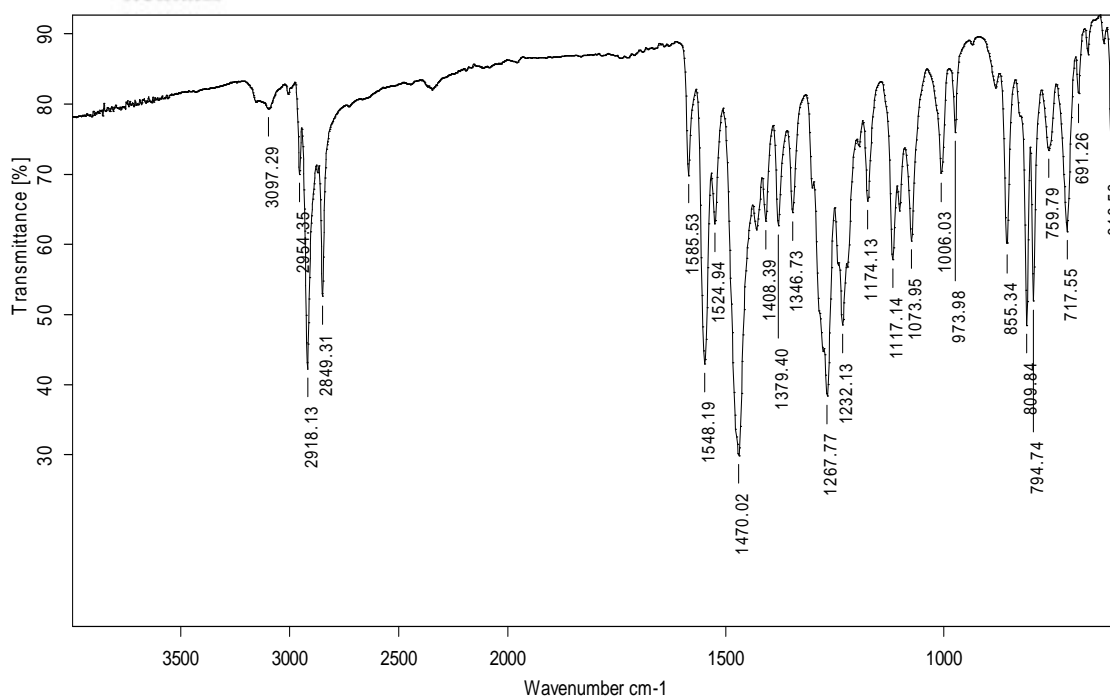
$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )



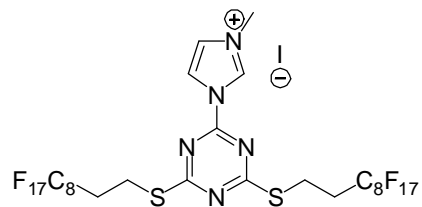
$^{13}\text{C}$ -RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



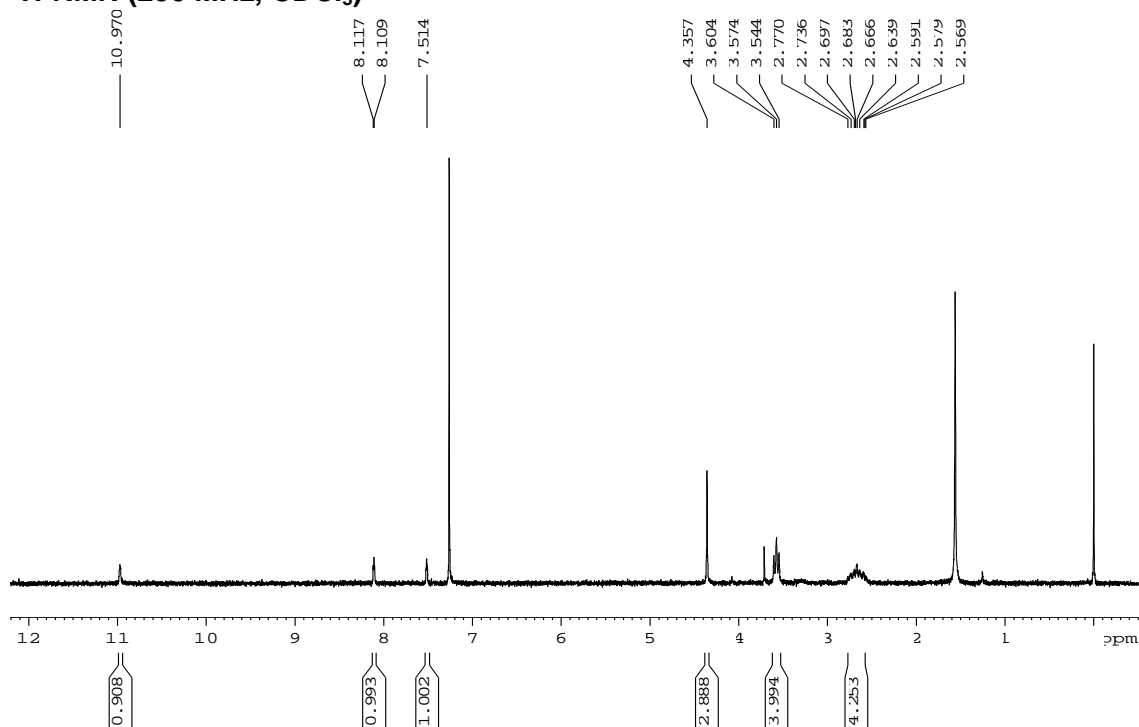
### IR (ATR)



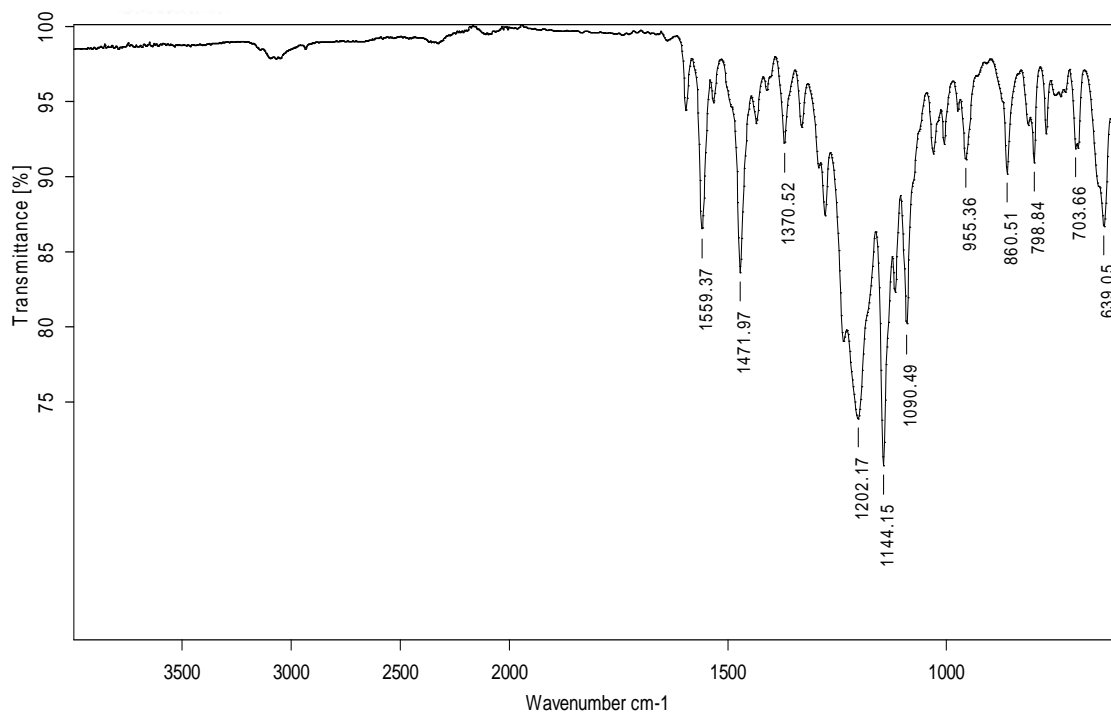
Iodur de 1-(4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecilitio)-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-1*H*-imidazol-3-i, 52.



$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

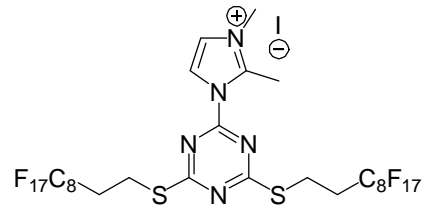


IR (ATR)

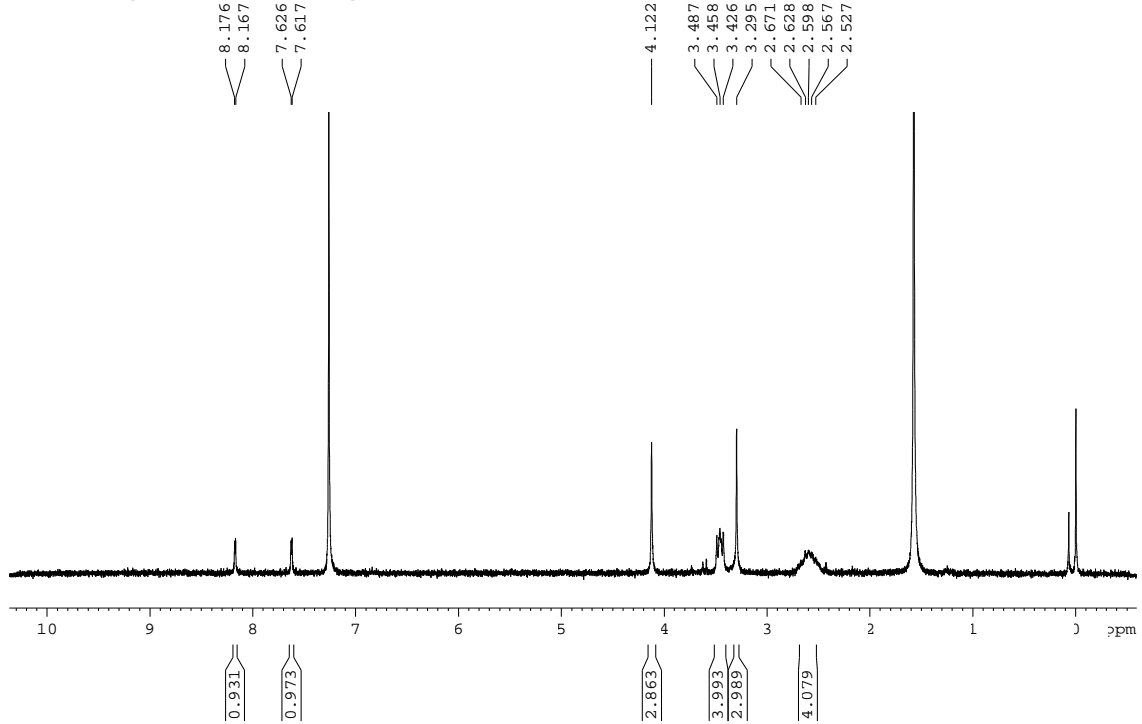


Iodur de 1-(4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecilio)-

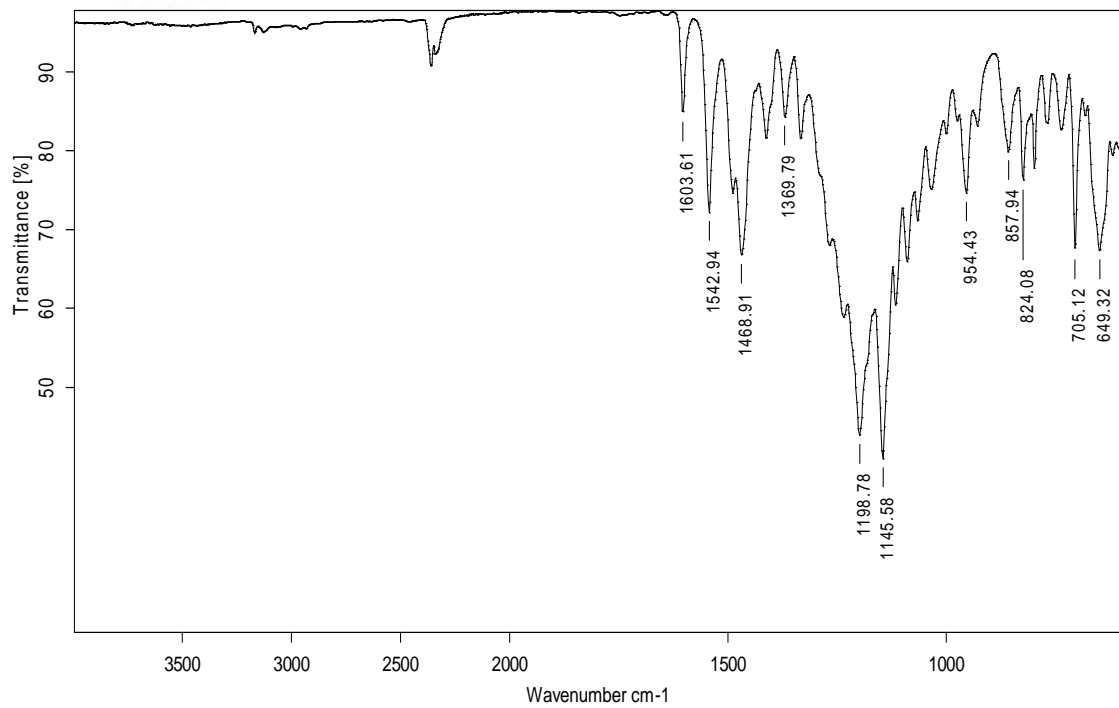
1,3,5-triazin-2-il)-2,3-dimetil-1*H*-imidazol-3-i, 55.



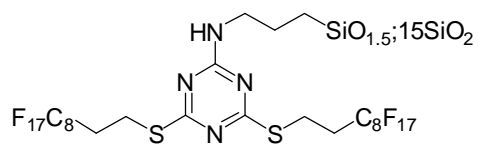
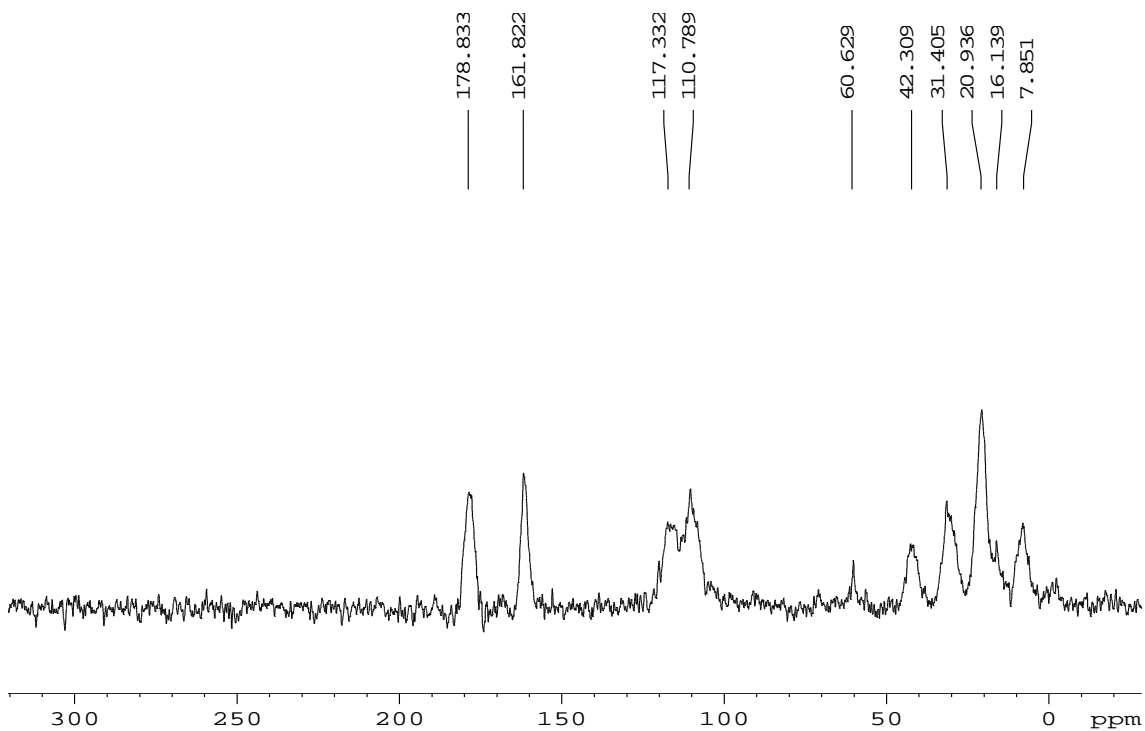
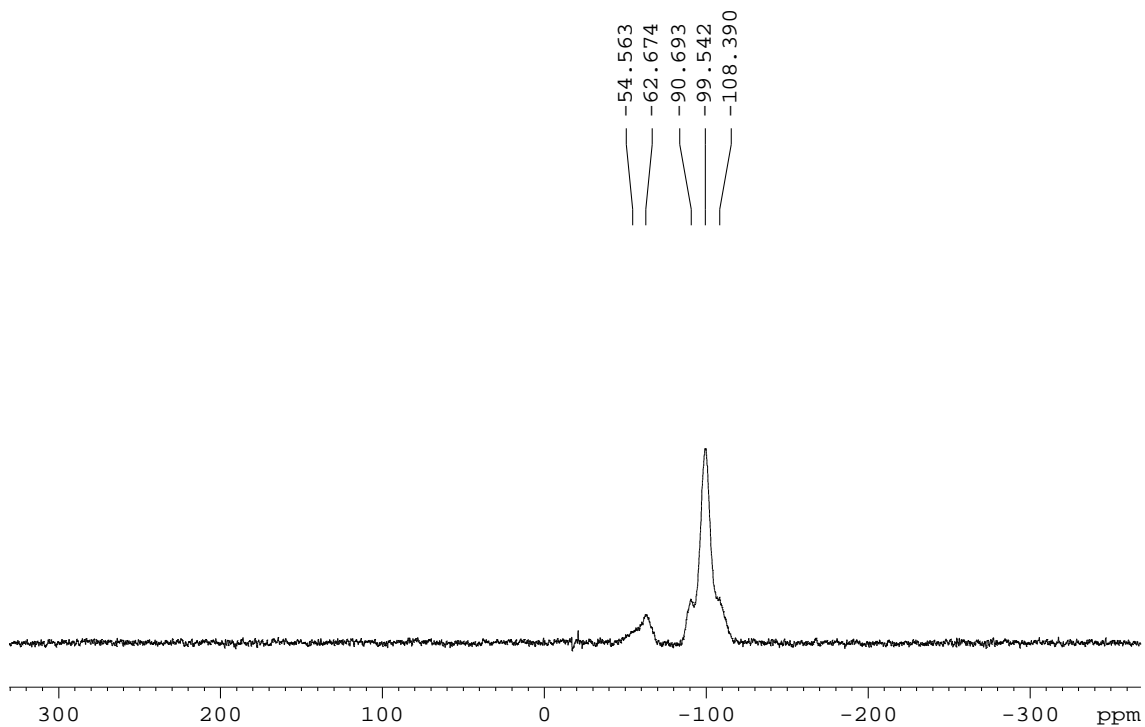
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



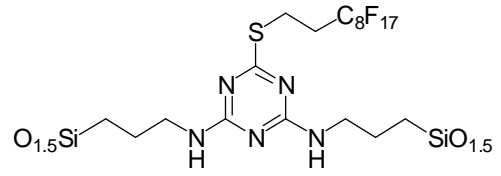
IR (ATR)



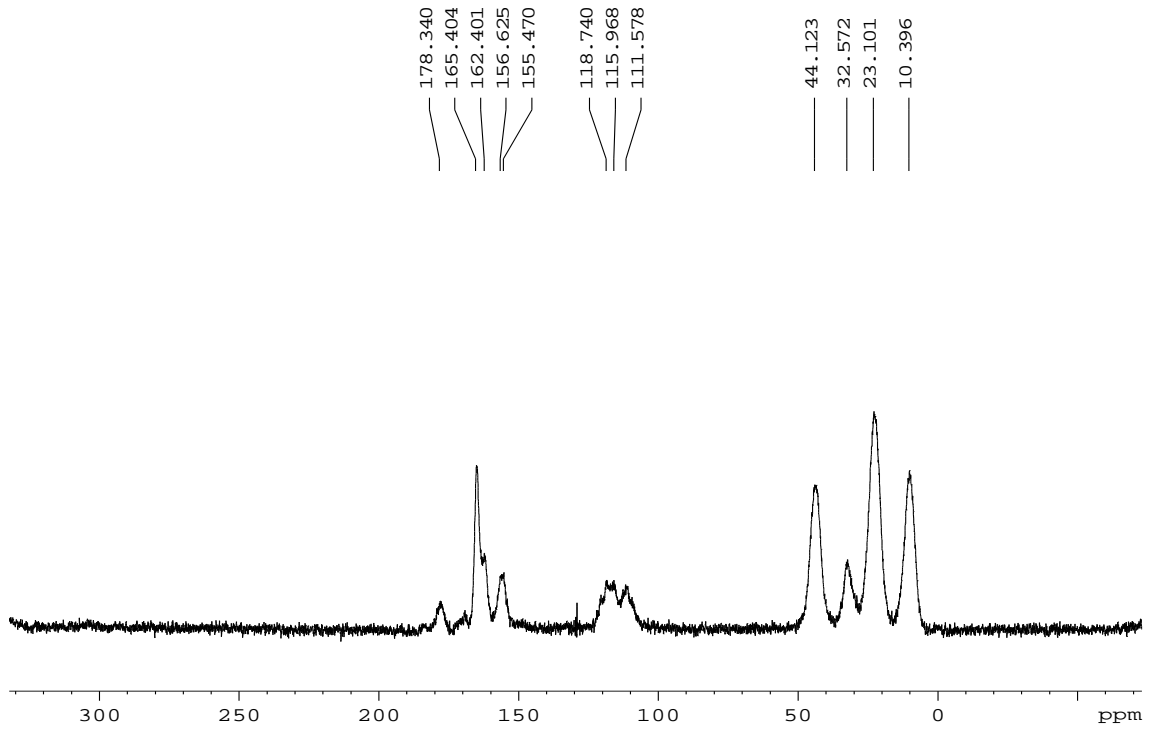
## Material híbrid orgànic-inorgànic, 41.

 $^{13}\text{C}$ -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) $^{29}\text{Si}$ -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)

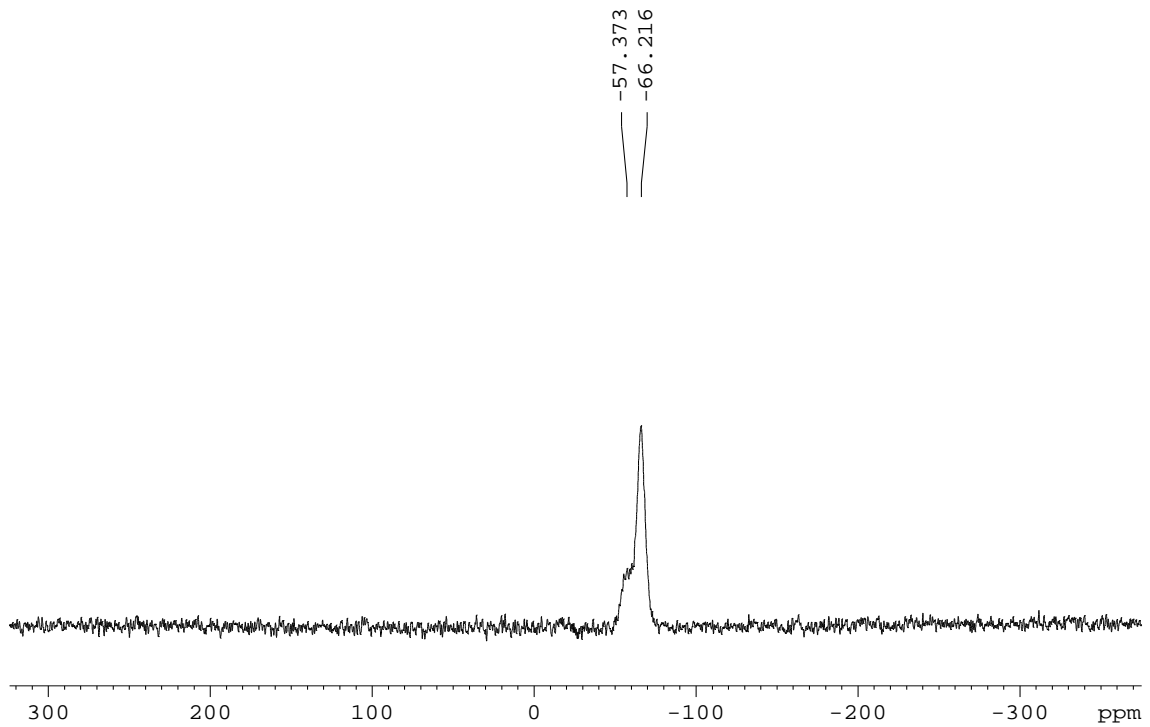
Material híbrid orgànic-inorgànic, 47.



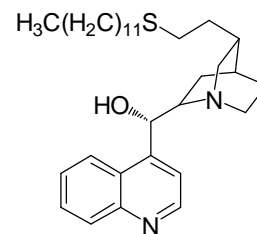
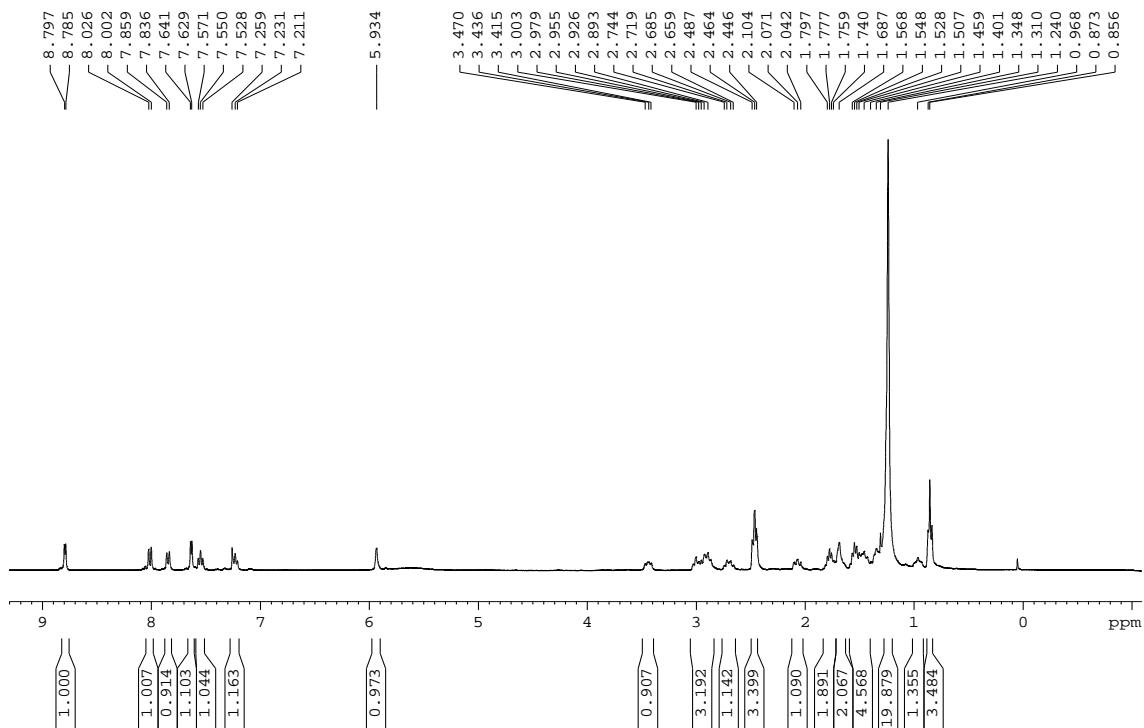
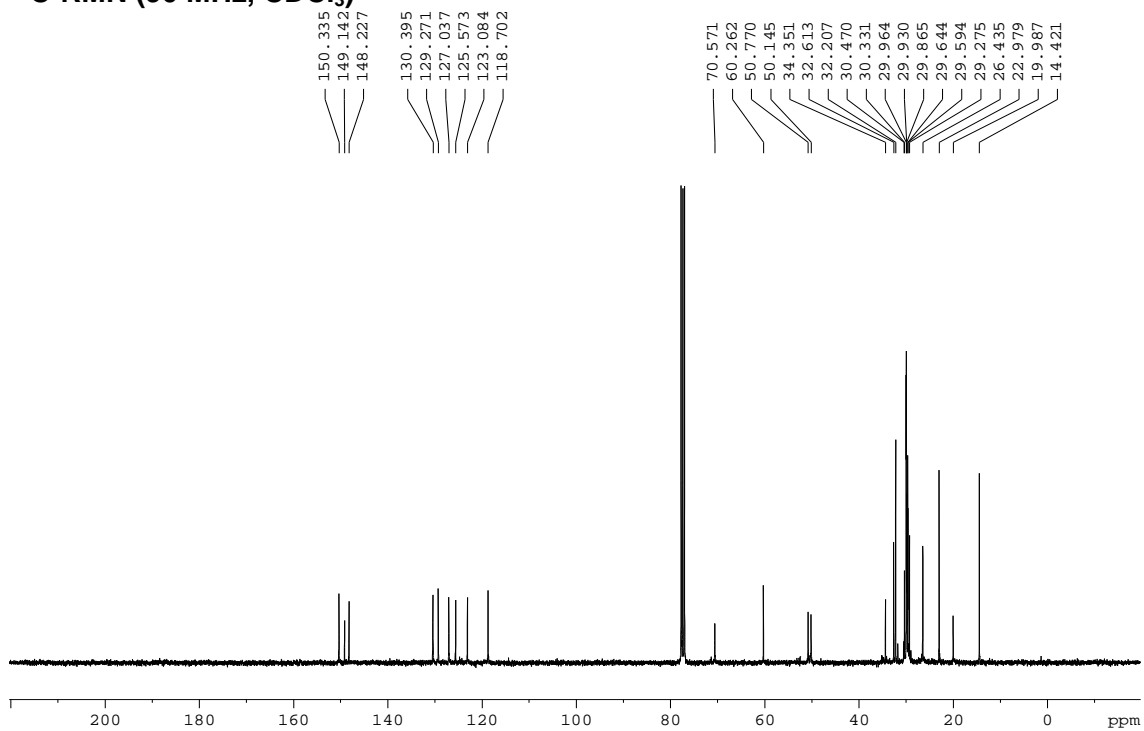
$^{13}\text{C}$ -RMN (100.62 MHz, CP-MAS)



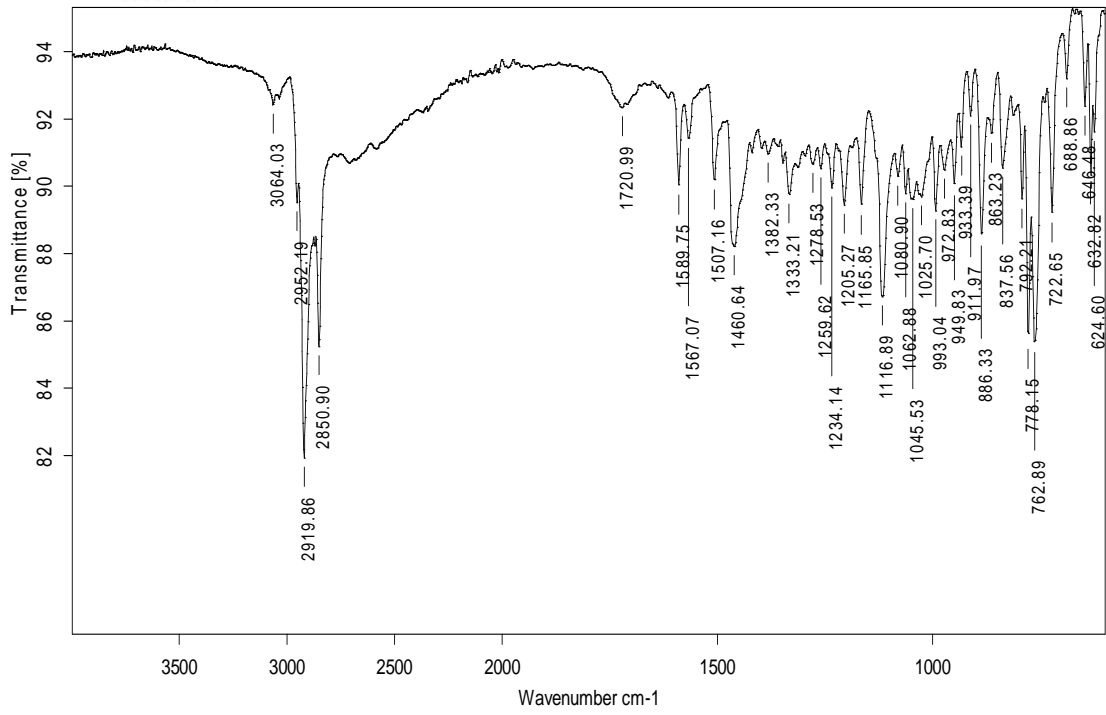
$^{29}\text{Si}$ -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)



## 11-dodeciltio-10,11-dihidrocinconina, 68.

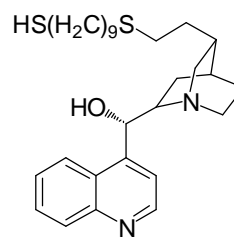
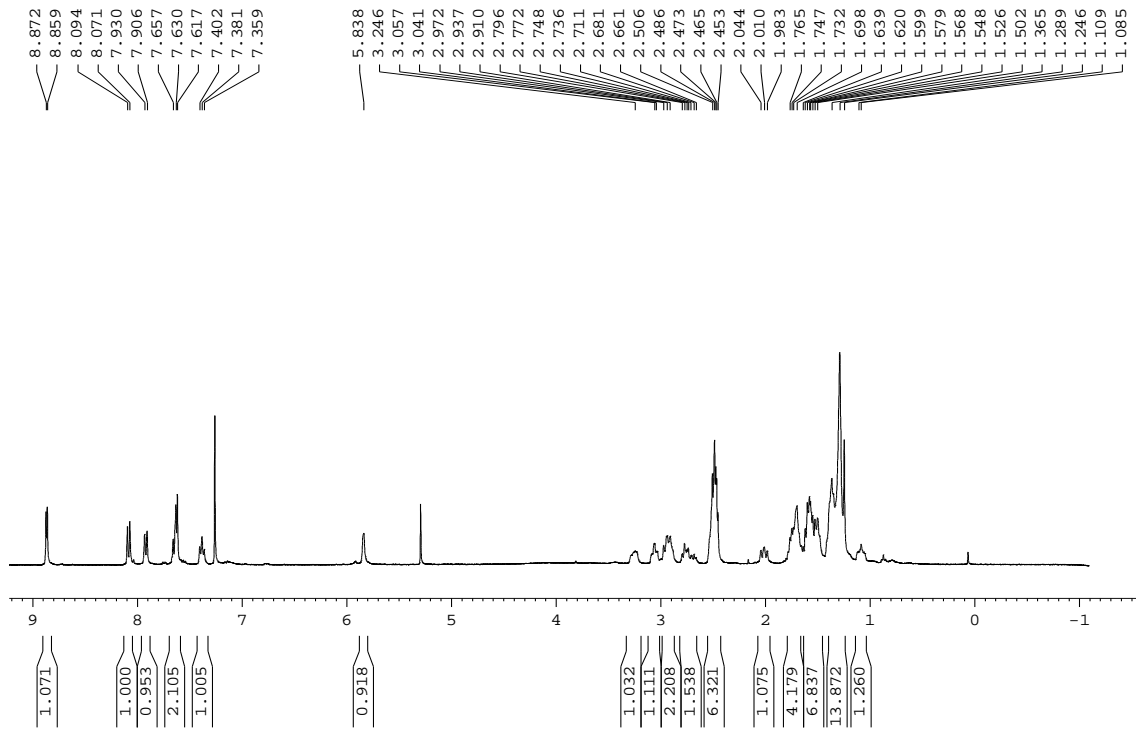
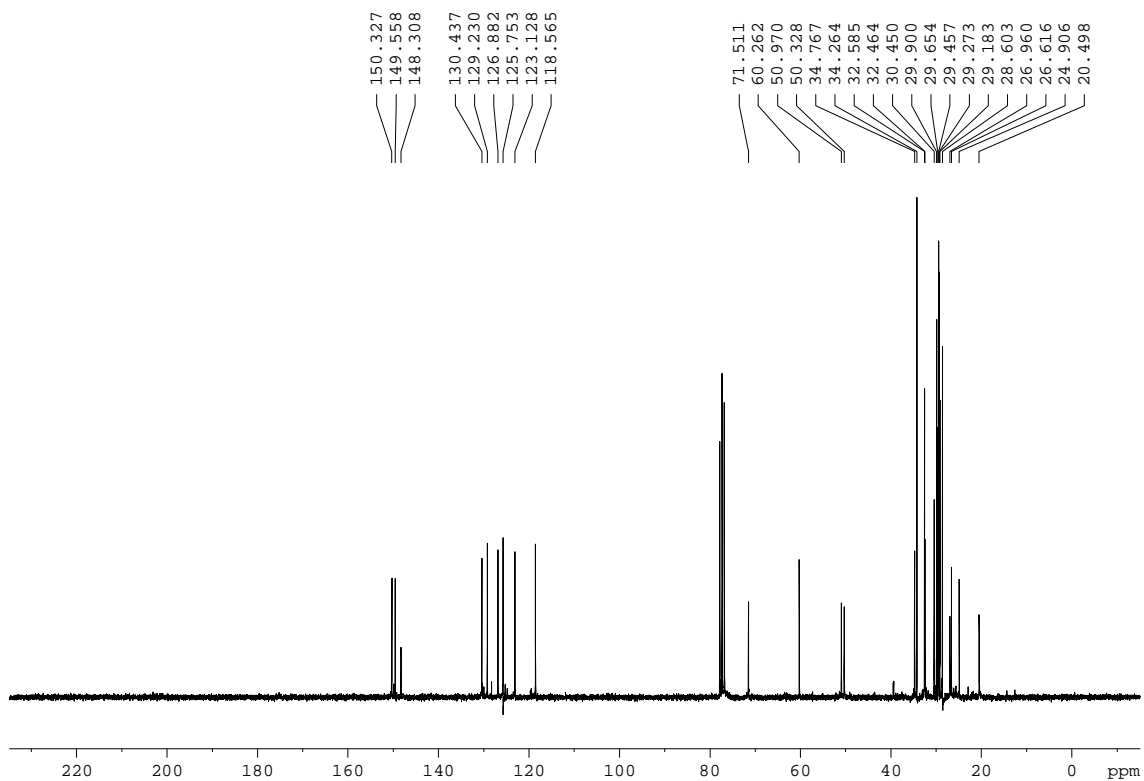
 $^1\text{H-RMN}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $^{13}\text{C-RMN}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

IR (ATR)

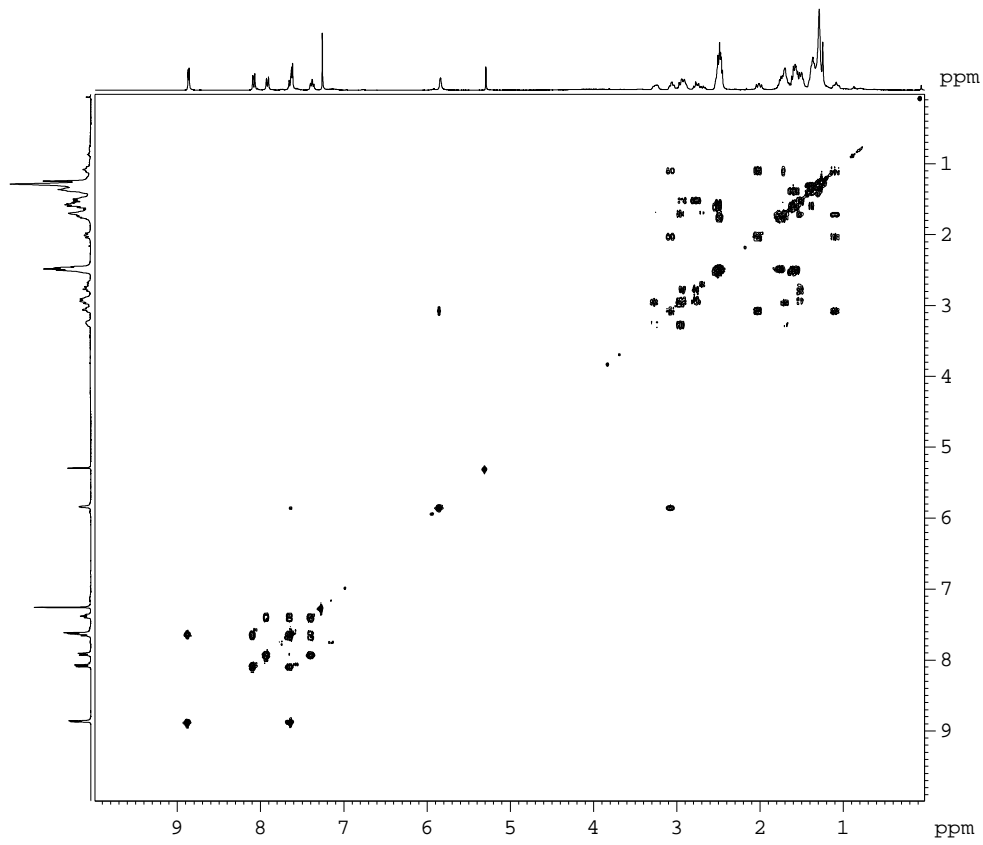




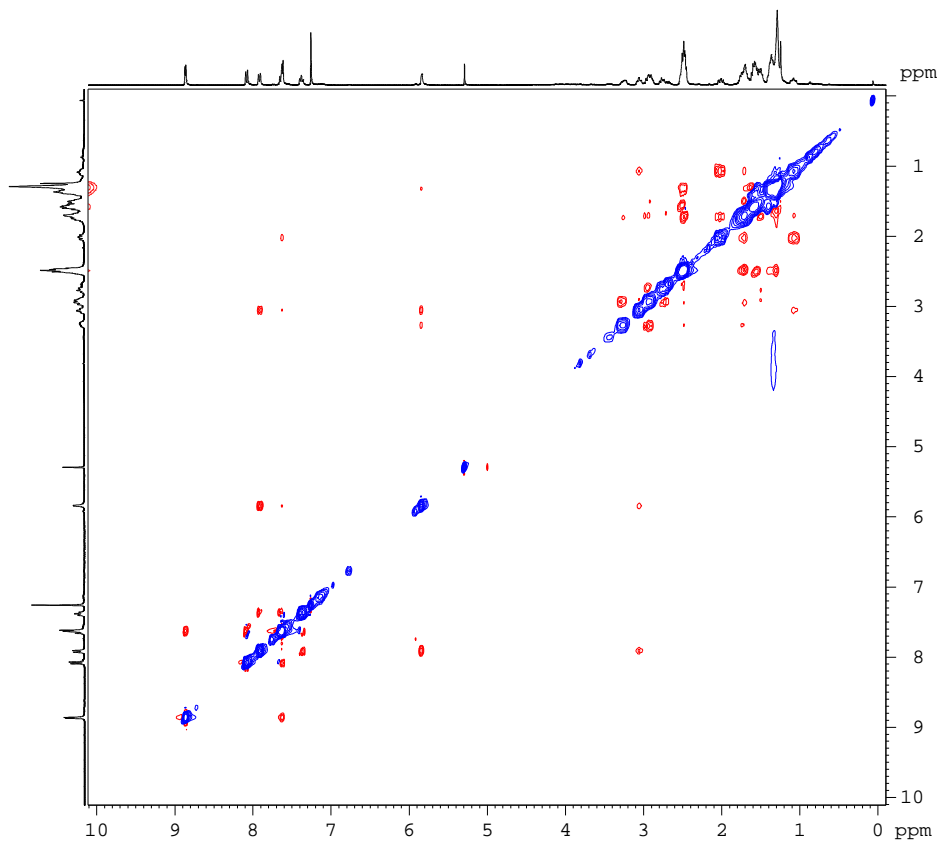
## 11-(9-mercaptanoniltio)-10,11-dihidrocinconina, 67

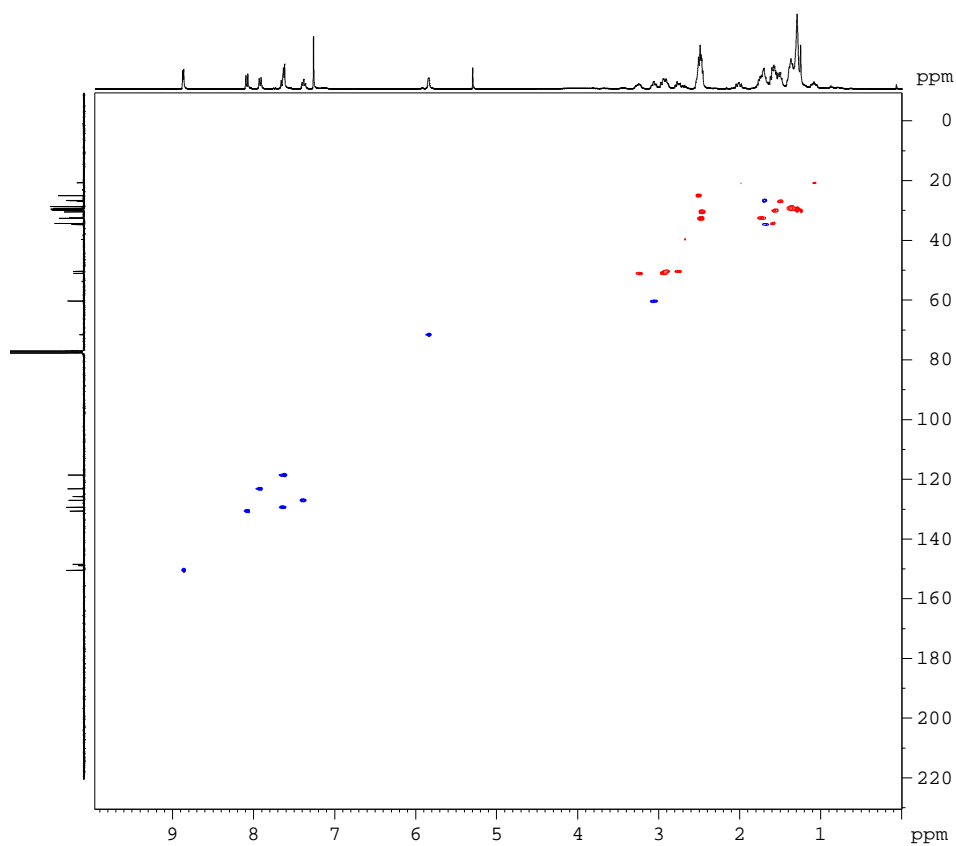
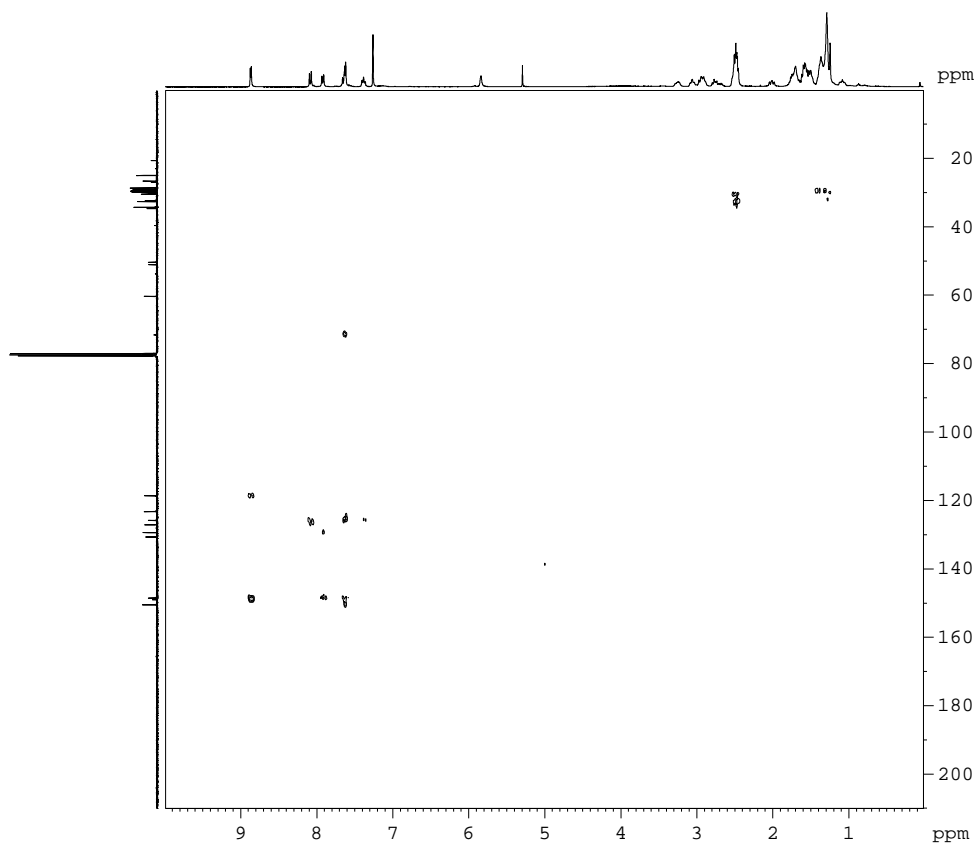
<sup>1</sup>H-RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-RMN (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)

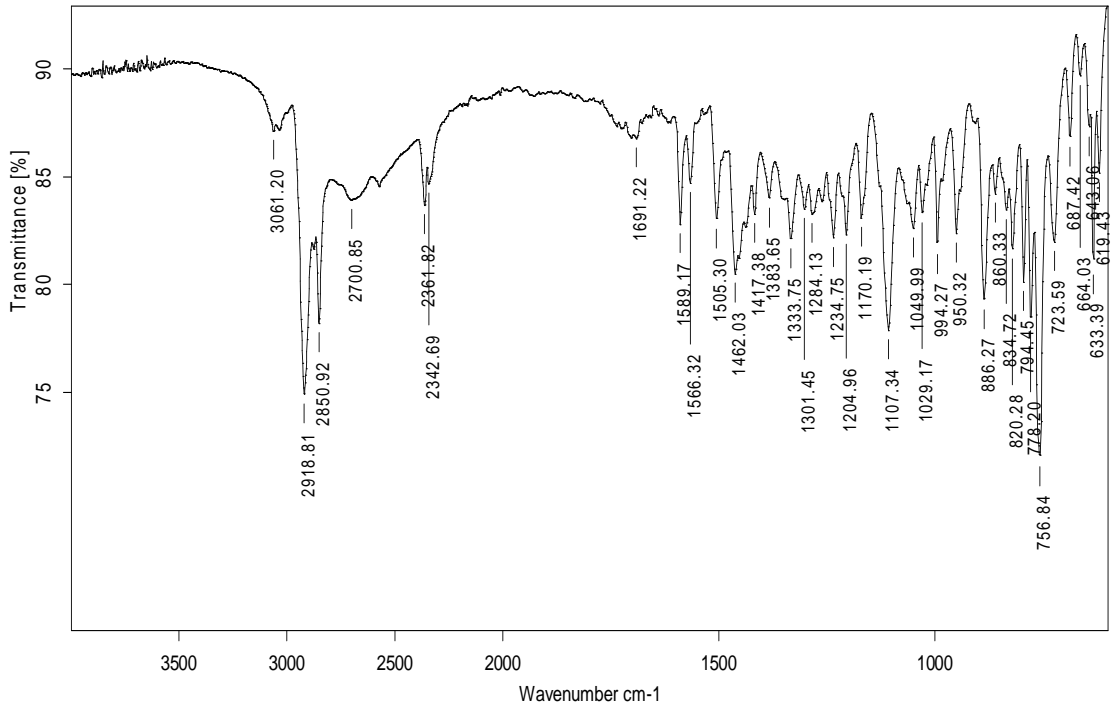


$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz)



$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz, 90 MHz) $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz, 90 MHz)

IR (ATR)



Nanopartícules d'or estabilitzades pel dodecanotiol, Au<sub>Np</sub>[14]<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)