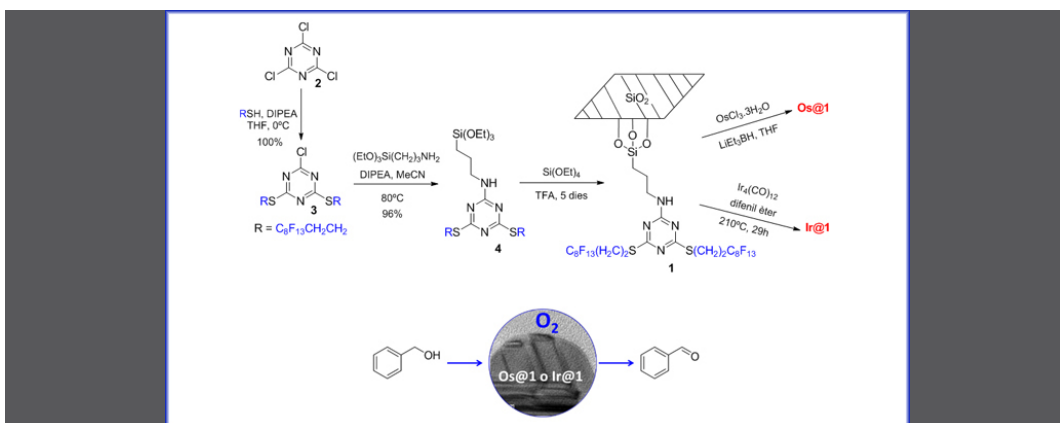


22/02/2019

## Nanopartícules d'osmi i iridi estabilitzades amb fluor en reaccions d'oxidació



Fa uns anys, l'ús d'estabilitzadors altament fluorats per la preparació de nanopartícules metàl·liques no semblava gaire adequat. Tanmateix, des del Departament de Química de la UAB, s'ha demostrat la possibilitat de preparar i estabilitzar nanopartícules metàl·liques, en concret d'iridi i d'osmi, utilitzant un estabilitzant altament fluorat. A més, un cop sintetitzades, se n'ha estudiat la seva aplicabilitat en reaccions d'oxidació.

Esquema 1. Preparació del material 1, Os@1, Ir@1 i reaccions d'oxidació.

Les nanopartícules metàl·liques ( $M_{np}$ ) han estat subjecte d'estudi per les seves insòlites propietats derivades de la seva mida. La seva preparació es fa normalment per reducció química, electroquímica o per descomposició tèrmica d'una sal metàl·lica. En els diferents mètodes d'obtenció, el punt en comú és la utilització d'un estabilitzant per tal d'evitar l'aglomeració. Fa uns anys l'ús de compostos altament fluorats com a estabilitzadors no semblava el més adequat, però el nostre grup de recerca del departament de Química de la UAB en col·laboració amb altres grups va demostrar que era possible l'ús d'estabilitzants basats en la presència de llargues cadenes perfluorades.

En aquest treball hem sintetitzat nanopartícules metàl·liques d'iridi i d'osmi

estabilitzades per un híbrid orgànic-inorgànic altament fluorat (**1**), i hem estudiat la seva aplicabilitat en reaccions d'oxidació de compostos orgànics (esquema 1). L'estabilització es basa en les interaccions de la  $M_{np}$  amb els nitrògens del nucli de triazina i les cadenes polifluorades, que a més amb la seva disposició tipus estrella allunyen les  $M_{np}$  entre si.

La preparació d'**1** es basa en la reacció de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (**2**) amb dos equivalents de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol a 0°C, mitjançant una substitució nucleòfila aromàtica (100% de rendiment). El clor que roman en l'estructura es substitueix per l'amina sililada indicada (esquema 1), donant lloc a la triazina (**4**) en un 96% de rendiment. La gelificació de **4** dóna lloc al material **1** utilitzant àcid trifluoroacètic i tetraetoxisilà en excés.

El material **1** va ser utilitzat com estabilitzant en la preparació de nanopartícules d'osmi (**Os@1**) reduint  $OsCl_3 \cdot 3H_2O$  amb  $LiEt_3BH$  (esquema 1). Les **Os@1** obtingudes eren uniformes, presentaven una bona dispersió i una mida de  $1.3 \pm 0.2$  nm de diàmetre. Les mesures per difracció de raigs-X (*p*XRD) van permetre identificar l'estructura hexagonal compacte de l'Os(0). Llavors es va investigar la formació de nanopartícules d'iridi. És important mencionar que la major part de les síntesis descrites d'aquest tipus de nanopartícules impliquen la reducció d'una sal d'iridi per un agent reductor en presència d'un bon estabilitzant. Donat que aquesta metodologia no va donar bons resultats, la preparació de nanopartícules per termòlisi va cridar la nostra atenció. Així doncs, vam dur a terme la termòlisi del clúster dodecarboniltetrairidi ( $Ir_4(CO)_{12}$ ) en difenil èter com a solvent i en presència d'**1**, obtenint-ne **Ir@1** i CO (esquema 1). La reacció es va poder monitoritzar per espectroscòpia d'infraroig, ja que es va observar la disminució de l'absorció del grup carbonil fins a la completa desaparició. Les **Ir@1** tenen un diàmetre mig entre 0.5-1.4 nm i la *p*XRD va mostrar pel Ir(0) l'estructura cúbica centrada a les cares.

Un cop preparats els dos nous materials (**Os@1** i **Ir@1**), vàrem explorar la seva capacitat de promoure l'oxidació aeròbica de diferents alcohols benzílics a benzaldehids. Els experiments es van dur a terme en toluè i sota atmosfera d'O<sub>2</sub> a 80°C. En el cas del benzaldehyd, es va assolir un 85% de rendiment quan es va fer servir un 2% de **Os@1**, a 100°C i 2,5 atmosferes de pressió d'oxigen. Quan vàrem provar les **Ir@1** en la mateixa reacció d'oxidació, es va observar que el material s'havia de pre-activar amb calor (135°C) durant 2 hores perquè tingués una bona activitat, degut al CO residual sobre les **Ir@1**. En aquestes condicions el benzaldehyd s'obté amb un 97% de rendiment. En cap cas s'observa la formació de l'àcid.

### **Adelina Vallribera i Albert Granados**

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

[Adelina.Vallribera@uab.cat](mailto:Adelina.Vallribera@uab.cat)

### **Referències**



[View low-bandwidth version](#)