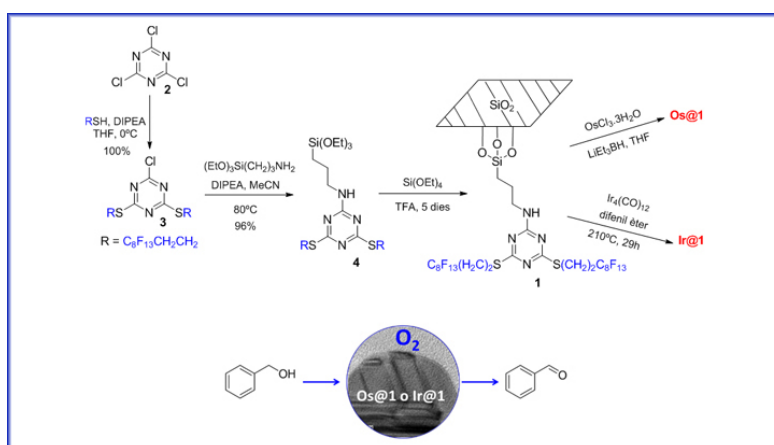


22/02/2019

Nanopartículas de osmio e iridio estabilizadas con flúor en reacciones de oxidación



Hace unos años, el uso de estabilizadores altamente fluorados para la preparación de nanopartículas metálicas no parecía muy adecuado. Sin embargo, desde el Departamento de Química de la UAB, se ha demostrado la posibilidad de preparar y estabilizar nanopartículas metálicas, en concreto de iridio y de osmio, utilizando un estabilizador altamente fluorado. Además, una vez sintetizadas, se ha estudiado su aplicabilidad en reacciones de oxidación.

Esquema 1. Preparación del material 1, Os@1, Ir@1 y reacciones de oxidación.

Las nanopartículas metálicas (M_{np}) han sido sujeto de estudio por sus insólitas propiedades derivadas de su tamaño. Normalmente, su preparación se lleva a cabo por reducción química, electroquímica o por descomposición térmica de una sal metálica. En los diferentes métodos de obtención, el punto en común es emplear un estabilizante para evitar la aglomeración. Hace unos años, el uso de compuestos altamente fluorados como estabilizadores no parecía lo más adecuado, pero nuestro grupo de investigación del Departamento de Química de la UAB en colaboración con otros grupos de investigación demostramos que era posible el uso de estabilizantes basados en la presencia de largas cadenas perfluoradas.

En este trabajo hemos preparado nanopartículas metálicas de iridio y de osmio estabilizadas por un híbrido orgánico-inorgánico altamente fluorado (**1**), y hemos estudiado su aplicabilidad en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos (esquema 1). La estabilización se basa en las interacciones de la M_{np} con los nitrógenos del núcleo de triazina y las cadenas polifluoradas, que además con su disposición tipo estrella alejan las M_{np} entre sí.

La preparación de **1** se basa en la reacción de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (**2**) con dos equivalentes de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol a 0°C, mediante una sustitución nucleófila aromática (100% de rendimiento). El cloro que permanece en la estructura se sustituye por la amina sililada indicada (esquema 1), dando lugar a la triazina (**4**) en un 96% de rendimiento. La gelificación de **4** da lugar al material **1** utilizando ácido trifluoroacético y tetraetoxisilano en exceso.

El material **1** se utilizó como estabilizante en la preparación de nanopartículas de osmio (**Os@1**) reduciendo $OsCl_3 \cdot 3H_2O$ con $LiEt_3BH$ (esquema 1). Las **Os@1** obtenidas eran uniformes, presentaban una buena dispersión y un tamaño de 1.3 ± 0.2 nm de diámetro. Las medidas por difracción de rayos-X (*p*XRD) permitieron identificar la estructura hexagonal compacta del Os(0). Luego se investigó la formación de nanopartículas de iridio. Es importante mencionar que la mayor parte de las síntesis descritas de este tipo de nanopartículas implican la reducción de una sal de iridio por un agente reductor en presencia de un buen estabilizante. Dado que esta metodología no nos dio buenos resultados, la preparación de nanopartículas mediante termólisis llamó nuestra atención. Así pues, se llevó a cabo la termólisis del clúster dodecarboniltetrairidio ($Ir_4(CO)_{12}$) en difenil éter como disolvente y en presencia de **1**, obteniendo **Ir@1** y CO (esquema 1). La reacción se pudo monitorizar por espectroscopia de infrarrojo, observándose la disminución de la absorción del grupo carbonilo hasta su completa desaparición. Las **Ir@1** presentaban un tamaño medio entre 0.5-1.4 nm de diámetro y la *p*XRD mostró para el Ir(0) la estructura cúbica centrada en las caras.

Una vez preparados los dos nuevos materiales (**Os@1** y **Ir@1**), exploramos su capacidad de promover la oxidación aeróbica de alcoholes bencílicos a benzaldehídos. Los experimentos se llevaron a cabo en tolueno y bajo atmósfera de O_2 a 80°C. En el caso del benzaldehído, se alcanzó un 85% de rendimiento cuando se usó un 2% de **Os@1**, a 100°C y 2,5 atmósferas de presión de oxígeno. Cuando ensayamos las **Ir@1** en la misma reacción de oxidación, se observó que el material debía pre-activarse con calor (135°C) durante 2 horas para que tuviera una buena actividad, debido al CO residual sobre las **Ir@1**. En estas condiciones el benzaldehído se obtiene con un 97% de rendimiento. En ningún caso observamos la oxidación hasta el ácido.

Adelina Vallribera i Albert Granados

Departamento de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

Adelina.Vallribera@uab.cat

Referencias

Santacruz, L, Donnici, S, Granados, A, Shafir, A & Vallribera, A. (2018). **Fluoro-tagged osmium and iridium nanoparticles in oxidation reactions**. *Tetrahedron*, 74 (48), 6890-6895. DOI: [10.1016/j.tet.2018.10.040](https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.10.040).

[View low-bandwidth version](#)