



**Universitat Autònoma
de Barcelona**

**Escola de Postgrau
Departament de Química**

**COMPOSTOS POLIFLUORATS EN
L'ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES
METÀL·LIQUES (Pd(0), Au(0), Ru(0) i Pt(0))**

M^a del Mar Tristany Soler

TESI DOCTORAL

Desembre 2005



Universitat Autònoma
de Barcelona

Escola de Postgrau
Departament de Química

**COMPOSTOS POLIFLUORATS EN
L'ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES
METÀL·LIQUES (Pd(0), Au(0), Ru(0) i Pt(0))**

Memòria presentada a
l'Escola de Postgrau de
l'Universitat Autònoma de
Barcelona per optar al grau
de Doctor en Química,
menció "*doctor europeus*",
per:

M^a del Mar Tristany Soler

Revisada pel Director

Prof. Marcial Moreno-Mañas

Catedràtic de Química Orgànica
Cerdanyola del Vallès, Desembre de 2005

| |
|--------------|
| ÍNDEX |
|--------------|

| | |
|---|-----------|
| ÍNDEX | i |
| PRÒLEG | x |
| CAPÍTOL I. REACCIONS DE PERFLUOROALQUILACIÓ DE COMPOSTOS AROMÀTICS | 1 |
| I.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS | 3 |
| I.5.1. Tendències actuals en catàlisi..... | 3 |
| I.5.2. Concepte de catàlisi bifàsica..... | 4 |
| I.5.3. Compostos orgànics amb cadenes perfluoroalquíliques..... | 7 |
| I.5.4. Aplicacions dels compostos perfluorats..... | 8 |
| I.5.5. Mètodes per introduir cadenes perfluoroalquíliques en molècules orgàniques..... | 9 |
| I.5.5.1. Precedents de perfluoroalquilació d'olefines..... | 9 |
| I.5.5.2. Precedents de perfluoroalquilació de compostos aromàtics..... | 10 |
| I.2. OBJECTIUS | 19 |
| I.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ | 21 |
| I.3.1. Intents de perfluoroalquilació de compostos aromàtics mediatas per òxid de coure(I)..... | 21 |
| I.3.2. Intents de perfluoroalquilació d'anilines en presència d'altres promotors..... | 23 |
| I.3.2.1. Complexos de coure(I)..... | 23 |
| I.3.2.2. Altres òxids de metalls..... | 25 |
| I.4. RESUM I CONCLUSIONS | 31 |
| I.5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL | 33 |
| I.5.1. Preparació del 4- <i>tert</i> -butilfenolat de sodi, 4 | 33 |
| I.5.2. Preparació de complexos de coure(I)..... | 33 |
| I.5.2.1. Preparació de l' hexafluorofosfat de tetrakis(acetonitril)coure(I), 6 | 33 |
| I.5.2.2. Preparació del bromur de tris(trifenilfosfina)coure(I), 7 | 34 |
| I.5.3. Preparació de compostos perfluoroalquilats..... | 34 |
| I.5.3.1. Intent de perfluoroalquilació de la fenotizina, 1 | 34 |
| I.5.3.2. Intent de perfluoroalquilació de la fenoxazina, 2 | 35 |
| I.5.3.3. Intent de perfluoroalquilació del 4- <i>tert</i> -butilfenol, 3 | 35 |

| | |
|---|----|
| I.5.3.4. Intent de perfluoroalquilació del 4- <i>tert</i> -butilfenolat de sodi, 4 , a 90°C..... | 36 |
| I.5.3.5. Intent de perfluoroalquilació del 4- <i>tert</i> -butilfenolat de sodi, 4 , a 120°C..... | 36 |
| I.5.3.6. Intent de perfluoroalquilació de la 4- <i>tert</i> -butilanilina, 5 , en presència de diversos complexos de coure(I)..... | 37 |
| I.5.3.6.1. En presència d'òxid de coure(I)..... | 37 |
| I.5.3.6.2. En presència de [Cu(CH ₃ CN) ₄][PF ₆], 6 | 38 |
| I.5.3.6.3. En presència de Cu(PPh ₃) ₃ Br, 7 | 38 |
| I.5.3.6.4. En presència de [CuBr ₂][NMe ₃ CH ₂ Ph], 8 | 39 |
| I.5.3.6.5. En presència de [CuBr ₂][NBu ₄], 9 | 39 |
| I.5.3.7. Perfluoroalquilació de 4- <i>tert</i> -butilanilina, 5 , amb òxid de plata(I) com a promotor | 40 |
| I.5.3.8. Intent de perfluoroalquilació de <i>p</i> -toluïdina, 13 , amb òxid de plom(II) com a promotor..... | 40 |
| I.5.3.9. Intent de perfluoroalquilació de 4,4'-metilendianilina, 14 , amb òxid de plom(II) com a promotor | 41 |

CAPÍTOL II. NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES ESTABILITZADES PER COMPOSTOS POLIFLUORATS43

| | |
|---|-----------|
| II.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS..... | 45 |
| II.1.1. La química dels col·loides de metalls de transició..... | 45 |
| II.1.2. Mètodes de preparació de nanopartícules metàl·liques | 46 |
| II.1.2.1. Consideracions generals | 46 |
| II.1.2.2. Estabilització de nanopartícules metàl·liques | 47 |
| II.1.2.3. Reducció química | 49 |
| II.1.2.4. Síntesi electroquímica | 51 |
| II.1.2.5. Descomposició tèrmica, sonoquímica i per mètodes fotoquímics d'un complex organometàl·lic..... | 51 |
| II.1.2.6. Reducció de lligand i el seu desplaçament en compostos organometàl·lics (aproximació organometàl·lica)..... | 52 |
| II.1.2.7. Deposició del metall en fase vapor..... | 54 |
| II.1.3. Caracterització de nanopartícules metàl·liques..... | 54 |
| II.1.3.1. Tècniques que permeten determinar la mida de la partícula i l'estructura | 54 |
| II.1.3.2. Tècniques que permeten determinar la composició de la nanopartícula.... | 63 |
| II.1.4. Aplicacions de les nanopartícules metàl·liques | 64 |
| II.1.5. Nanopartícules metàl·liques solubles en fase fluorada | 67 |

| | |
|---|-----------|
| II.2. OBJECTIUS | 71 |
| II.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ | 73 |
| II.3.1. Preparació d'estabilitzants fluorats senzills | 73 |
| II.3.1.1. Preparació de 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 73 |
| II.3.1.2. Preparació de 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 74 |
| II.3.1.3. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18 19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexa cosà, 19 i vies alternatives | 74 |
| II.3.1.4. Preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, 20 i vies alternatives | 75 |
| II.3.1.5. Preparació de nous estabilitzants fluorats | 81 |
| II.3.2. Preparació i estudi de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 82 |
| II.3.2.1. Nanopartícules de pal·ladi. Introducció | 82 |
| II.3.2.2. Assaig d'altres mètodes per a la preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) solubles en fase fluorada | 83 |
| II.3.2.2.1. Isopropanol com a reductor | 83 |
| II.3.2.2.2. Estudis sobre el mètode estàndard (metanol com a reductor) | 90 |
| II.3.2.2.3. Altres intents de preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) pel mètode de reducció | 99 |
| II.3.2.2.4. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) a través de l'aproximació organometàlica | 101 |
| II.3.2.3. Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per bromur de tetrabutilamoni ... | 104 |
| II.3.3. Preparació i estudi de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 108 |
| II.3.3.1. Nanopartícules d'or. Introducció | 108 |
| II.3.3.2. Assaig de diferents reductors i estabilitzants per preparar nanopartícules d'or(0) solubles en fase fluorada | 109 |
| II.3.3.2.1. Hidrur de bor i sodi com a reductor | 109 |
| II.3.3.2.2. Metanol en medi bàsic com a reductor | 113 |
| II.3.3.2.3. Hidrazina com a reductor | 122 |
| II.3.4. Preparació i estudi de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 125 |
| II.3.4.1. Nanopartícules de ruteni(0). Introducció | 125 |

| | |
|---|------------|
| II.3.4.2. Intents de preparació de nanopartícules de ruteni(0) per reducció d'una sal metàl·lica i per descomposició tèrmica | 126 |
| II.3.4.3. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) per reducció i desplaçament del lligand en un compost organometàl·lic..... | 128 |
| II.3.4.3.1.Nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades pels compostos 17 i 43 | 129 |
| II.3.4.3.2.Nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per altres estabilitzants, 18 i 19 , sense grups funcionals coordinants..... | 140 |
| II.3.5. Preparació i estudi de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per compostos altament fluorats..... | 145 |
| II.3.5.1. Nanopartícules de platí(0). Introducció..... | 145 |
| II.3.5.2. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per l'anilina polifluorada 17 | 147 |
| II.3.5.3. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per l'amina perfluorada 43 | 160 |
| II.3.5.4. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per altres estabilitzants polifluorats, 18 i 19 | 166 |
| II.4. RESUM I CONCLUSIONS | 167 |
| II.5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL | 173 |
| II.5.1. Preparació dels estabilitzants polifluorats..... | 173 |
| II.5.1.1. Preparació de 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 173 |
| II.5.1.2. Preparació de 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 174 |
| II.5.1.3. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18, 19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafuoro hexacosà, 19 | 174 |
| II.5.1.3.1. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17, 18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetraconta fluoro-12,15-diiodohexacosà, 21 | 175 |
| II.5.1.3.1bis. Alternativa per la preparació de 21 | 175 |
| II.5.1.3.2. Preparació de 19 a partir de 21 | 176 |
| II.5.1.4. Intent de preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, dba-R _F , 20 per la ruta convencional | 176 |
| II.5.1.4.1. 4-Iodobenzoat de metil, 22 | 176 |
| II.5.1.4.2. 4-Perfluorooctilbenzoat de metil, 23 | 177 |
| II.5.1.4.3. Alcohol 4-perfluorooctilbenzílic, 24 | 177 |
| II.5.1.4.4. 4-Perfluorooctilbenzaldehyd, 25 | 178 |

| | |
|--|-----|
| II.5.1.4.5. 4,4'-Bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, 20 | 179 |
| II.5.1.5. Preparació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, 31 , per la ruta convencional..... | 179 |
| II.5.1.6. Intent de preparació de 4,4'-diiododibenzilidenacetona, dba-I, 28 , per la ruta convencional..... | 180 |
| II.5.1.7. Intent de perfluoroalquilació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, 31 | 180 |
| II.5.1.8. Preparació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, 31 per la ruta alternativa (VIA C) | 181 |
| II.5.1.8.1. 4-Bromobenzilidenacetona, 32 | 181 |
| II.5.1.8.2. 4,4'-Dibromodibenzilidenacetona, 31 | 182 |
| II.5.1.9. Intent de preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, dba-R _F , 20 per la ruta alternativa (VIA C)..... | 182 |
| II.5.1.9.1. 4-Perfluorooctilbenzilidenacetona, 26 | 182 |
| II.5.1.10. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro hexadecà, 34 | 183 |
| II.5.1.10.1. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexadecà, 35 | 183 |
| II.5.1.10.2. Preparació de 34 a partir de 35 | 183 |
| II.5.1.11. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexacosà, 37 | 184 |
| II.5.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 185 |
| II.5.2.1. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) amb isopropanol com a reductor..... | 185 |
| II.5.2.1.1. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 185 |
| II.5.2.1.1.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (exp.2, taules 7 i 8, figures 18 i 23c) | 185 |
| II.5.2.1.1.2. Reducció amb isopropanol (exp.1, taules 7 i 8, figura 17)..... | 185 |
| II.5.2.1.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 186 |
| II.5.2.1.2.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (exp.4, taules 7 i 8, figures 20, 23a i 24) | 186 |
| II.5.2.1.2.2. Reducció amb isopropanol (exp.3, taules 7 i 8, figures 19 i 25) .. | 187 |

| | |
|--|-----|
| II.5.2.1.3. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22, 22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19 | 187 |
| II.5.2.1.3.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (exp.6, taules 7 i 8, figura 22)..... | 187 |
| II.5.2.1.3.2. Reducció amb isopropanol (exp.5, taules 7 i 8, figures 21 i 23b) | 188 |
| II.5.2.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0). Estudis sobre el mètode estàndard (metanol com a reductor)..... | 188 |
| II.5.2.2.1. Estudi de l'efecte de diferents paràmetres en la preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 188 |
| II.5.2.2.1.1. Efecte de la quantitat de clorur de sodi (exp.1, taules 9 i 10, figura 26)..... | 189 |
| II.5.2.2.1.2. Efecte de la quantitat d'acetat de sodi (exp.2, taules 9 i 10, figura 27)..... | 189 |
| II.5.2.2.1.3. Efecte del temps de reacció (15 min) (exp.3, taules 9 i 10, figures 28 i 30) | 190 |
| II.5.2.2.1.4. Efecte del temps de reacció (3 hores) (exp.4, taules 9 i 10, figura 29)..... | 190 |
| II.5.2.2.2. Estudi del paper de l'acetat de sodi: Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 4-perfluorooctilbenzilidenacetona 26 | 190 |
| II.5.2.3. Intent de preparació de nanopartícules de pal·ladi(0), estabilitzades amb 1,4-bis(perfluorooctil)benzè), 18 , amb hidrazina com a reductor..... | 191 |
| II.5.2.4. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0), estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 , a través de l'aproximació organometàlica..... | 192 |
| II.5.2.4.1. Mètode estàndard..... | 192 |
| II.5.2.4.2. Efecte del temps de reacció..... | 192 |
| II.5.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 193 |
| II.5.3.1. Preparació de nanopartícules d'or(0) amb metanol en medi bàsic com a reductor..... | 193 |
| II.5.3.1.1. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 193 |
| II.5.3.1.1.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (exp.2, taules 17 i 18, figura 44)..... | 193 |
| II.5.3.1.1.2. Excés d'estabilitzant (exp.1, taules 17 i 18, figura 43)..... | 193 |

| | |
|---|-----|
| II.5.3.1.2. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 194 |
| II.5.3.1.2.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (exp.5, taules 17 i 18, figura 46)..... | 194 |
| II.5.3.1.2.2. Excés d'estabilitzant (exp.4, taules 17 i 18, figura 45)..... | 194 |
| II.5.3.1.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per F21C6F21: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19 | 195 |
| II.5.3.1.3.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (exp.7, taules 17 i 18, figura 48)..... | 195 |
| II.5.3.1.3.2. Excés d'estabilitzant (exp.6, taules 17 i 18, figura 47)..... | 195 |
| II.5.3.1.4. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> -pentadecafluorooctilamina, 44 | 196 |
| II.5.3.1.4.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (exp.10, taules 17 i 18, figura 50)..... | 196 |
| II.5.3.1.4.2. Excés d'estabilitzant (exp.9, taules 17 i 18, figura 49)..... | 196 |
| II.5.3.2. Preparació de nanopartícules d'or(0), estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 , amb hidrazina com a reductor (exp.4, taula 19, figura 52)..... | 197 |
| II.5.3.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) amb hidrur de bor i sodi pel mètode de Brust estabilitzades per bromur de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciltrimetilamoni, 42 | 198 |
| II.5.4. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 199 |
| II.5.4.1. Preparació del complex Ru(COD)(COT) | 199 |
| II.5.4.2. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 199 |
| II.5.4.2.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 5 : 1 (exp.1, taula 22) | 199 |
| II.5.4.2.2. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.2, taula 22) | 200 |
| II.5.4.2.3. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (exp.4, taules 22 i 23)..... | 200 |
| II.5.4.3. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -tetrahidroperfluorodecilamina, 43 | 201 |

| | |
|---|-----|
| II.5.4.3.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.5, taula 22) | 201 |
| II.5.4.3.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (exp.7, taules 22 i 23)..... | 202 |
| II.5.4.4. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 203 |
| II.5.4.4.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 10 : 1 (exp.1, taula 24) | 203 |
| II.5.4.4.2. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.2, taula 24) | 203 |
| II.5.4.4.3. Preparació de nanopartícules en una barreja de CCl ₂ F-CClF ₂ /THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.3, taula 24) | 203 |
| II.5.4.4.4. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (exp.4, taula 24) | 204 |
| II.5.4.4.5. Efecte de la temperatura en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.5, taula 24) | 204 |
| II.5.4.4.6. Efecte del temps de reacció en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.6, taula 24) | 205 |
| II.5.4.5. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19 | 205 |
| II.5.4.5.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 5 : 1 (exp.1, taula 25) | 205 |
| II.5.4.5.2. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.2, taula 25) | 206 |
| II.5.4.5.3. Preparació de nanopartícules en una barreja de CCl ₂ F-CClF ₂ /THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.3, taula 25) | 206 |
| II.5.4.5.4. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (exp.4, taula 25) | 207 |
| II.5.4.5.5. Efecte de la temperatura en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.5, taula 25) | 207 |
| II.5.4.5.6. Efecte del temps de reacció en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (exp.6, taula 25) | 208 |
| II.5.5. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per compostos polifluorats | 209 |
| II.5.5.1. Preparació del complex Pt ₂ (dba) ₃ | 209 |

| | |
|--|------------|
| II.5.5.2. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17 | 209 |
| II.5.5.2.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat (exp.1, taula 26, figura 68)..... | 209 |
| II.5.5.2.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:0.7 (exp.1, taula 26, figura 68a)..... | 210 |
| II.5.5.2.3. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4 (exp.3, taula 26, figura 69b)..... | 210 |
| II.5.5.2.4. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni en dues etapes. Relació molar Pt/estabilitzant 1:0.7..... | 211 |
| II.5.5.2.4.1. Preparació del col·loide Pt _x (CO) _y (exp.1, taula 27)..... | 211 |
| II.5.5.2.4.2. Intercanvi d'estabilitzants (exp.3, taula 27, figura 70a)..... | 211 |
| II.5.5.2.5. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni en dues etapes. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4..... | 211 |
| II.5.5.2.5.1. Preparació del col·loid Pt _x (CO) _y (exp.2, taula 27)..... | 211 |
| II.5.5.2.5.2. Intercanvi d'estabilitzants (exp.4, taula 27)..... | 212 |
| II.5.5.2.6. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni. Relació molar Pt/estabilitzant 1:0.7 (exp.5, taules 27 i 28)..... | 212 |
| II.5.5.2.7. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4 (exp.6, taules 27 i 28)..... | 213 |
| II.5.5.3. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -tetrahidroperfluorodecilamina, 43 | 214 |
| II.5.5.3.1. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4 (exp.1, taules 29 i 30)..... | 214 |
| II.5.5.3.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:2.8 (exp.2, taules 29 i 30)..... | 214 |
| II.5.5.4. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 | 215 |
| II.5.5.4.1. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4 (exp.1, taula 31)..... | 215 |
| II.5.5.4.2. Efecte de la quantitat d'estabilitzant en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:6.8 (exp.2, taula 31)..... | 216 |
| II.5.5.5. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 19 | 216 |
| II.5.5.5.1. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/estabilitzant 1:1.4 (exp.3, taula 31)..... | 216 |
| COL·LECCIÓ D'ESPECTRES | 217 |
| ÍNDIX DE FÓRMULES | 223 |

AGRAÏMENTS

La present Tesi Doctoral ha estat realitzada en els laboratoris de la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció del Prof. Marcial Moreno-Mañas i la Prof. Roser Pleixats Rovira. A ells els vull expressar, de tot cor, l'agraïment més sincer per tota l'ajuda, suport, confiança i dedicació durant tots aquests anys tant en el camp de la química com en altres aspectes.

Agraeixo al *Ministerio de Educación y Ciencia* per la concessió d'una beca pre-doctoral de Formació de Professorat Universitari.

M'agradaria fer constar el meu agraïment a totes aquelles persones que han aportat el seu "granet de sorra" per fer possible el present treball. Tant als professors i personal del Departament de Química de la UAB, com tot el personal dels serveis tècnics que aquesta tesi ha requerit (que no han estat pocs!): el Servei de Ressonància Magnètica Nuclear i el Servei d'Anàlisi Química de la UAB; els Serveis Científico-Tècnics de la UB i el de Microanàlisi del CSIC a Barcelona, i especialment, el Servei de Microscòpia de la UAB a Onofre Castells. Així com als nostres col·laboradors físics: Mariona Sodupe, Albert Rimola i Dolors Baró, Jordi Sort. I com no, donar les gràcies a tota la resta de companys de la quarta planta, concretament "als morenitos", per la paciència d'aquests 4 anys, l'ajuda i la vivència del dia a dia. Als que ja no hi són, agrair-los la passió i coneixements transmesos; als nous, encoratjar-los amb l'exemple i als presents demanar-vos que cuideu molt l'ambient de treball, us trobaré a faltar!

Curta però intensa va ser l'estada a Toulouse. Vull agrair al Prof. Bruno Chaudret i a Karine Philippot per rebre'm amb els braços oberts; a Vincent Collière per les magnífiques micrografies que ha pres; a tot l'*equipe L*, i especialment al Jordi, per l'ajuda dins i fora del lab. Per suposat, també agrair a Yannick Guari per la seva col·laboració i a Philippe Dieudonné per la cristal·lografia. *Merci a tous!*

Gràcies a totes les persones que, d'alguna manera o altre, m'han ajudat a materialitzar aquest manuscrit (Bjørn, *la tapa ha quedado genial!*), així com aquelles que han estat al meu costat en el moment precís (Elena, *grazie!*).

Per últim dedicar la tesi a la meva família: és per vosaltres!

La ilusión despierta el empeño y solamente la paciencia lo termina (Anónimo)
Un amigo es uno que lo sabe todo de ti ya pesar de ello te quiere. (Elbert Hubbard)

PUBLICACIONS

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

Palladium nanoparticles obtained from palladium salts and tributylamine in molten tetrabutylammonium bromide: their use for hydrogenation of olefins.

Jean Le Bras, Deb Kumar Mukjerjee, Sara Gonzalez, Mar Tristany, Marcial Moreno-Mañas, Roser Pleixats, Françoise Hénin, Jacques Muzart.

New Journal of Chemistry, **2004**, 28, 1550-1553.

Gold nanoparticles entrapped in heavily fluorinated compounds.

M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, M. Tristany.

Journal of Fluorine Chemistry. **2005**, 126, 1435-1438.

ABREVIATURES

| | |
|---------------------------|--|
| δ (a RMN): | desplaçament químic. |
| ε (a UV-Vis): | coeficient d'absorció. |
| λ (a UV-Vis): | longitud d'ona. |
| ν (a IR): | freqüència. |
| abs. compl.: | absorció complexa. |
| act.: | activat. |
| AE: | anàlisi elemental. |
| arom.: | aromàtic. |
| ASTM: | <i>American Society for Testing and Materials.</i> |
| atm.: | atmosfera. |
| BDE: | energia de dissociació d'enllaç. |
| bmim: | 1-butil-3-metil-imidazoli. |
| CG: | cromatografia de gasos. |
| CFC-113: | 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà. |
| Cnts (a p-XRD): | <i>counts.</i> |
| d (a RMN): | doblet. |
| d_{hkl} (a ED i p-XRD) | espaiats cristal·lins. |
| dba: | Dibenzilidenacetona o 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona. |
| DBU: | 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-è. |
| DMF: | dimetilformamida. |
| DMSO: | dimetilsulfòxid. |
| Dte: | dissolvent. |
| E: | estabilitzant. |
| ED: | <i>Electron Diffraction.</i> |
| eq.: | equivalent (en el sentit de relació molar respecte al reactiu limitant). |
| EM: | Espectrometria de masses. |
| Exp.: | experiment. |
| FC-43: | perfluorododecans. |
| FC-77: | perfluorooctans. |
| Fig.: | figura. |
| Fm: | fórmula molecular. |
| h.: | hores. |
| hcp: | <i>hexagonal close-packed.</i> |

| | |
|-------------------|---|
| HRTEM: | <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy.</i> |
| I (a ED i p-XRD): | Intensitat. |
| ICP-AES: | <i>Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy.</i> |
| ICP-OES: | <i>Inductively coupled plasma-optic emission spectroscopy.</i> |
| IR: | espectroscòpia d'infraroig. |
| J (a RMN): | constant d'acoblament. |
| Lit.: | literatura. |
| m (a RMN): | multiplet |
| M: | molaritat. |
| Me: | metil. |
| min.: | minuts. |
| Mm: | massa molecular. |
| NMP: | N-metil-2-pirrolidona. |
| olef.: | olefínic. |
| p-XRD: | <i>powder X-Ray Diffraction.</i> |
| Pe: | punt d'ebullició. |
| Pf: | punt de fusió. |
| rdt: | rendiment. |
| RMN: | ressonància magnètica nuclear. |
| s (a RMN): | singlet. |
| s(a) (a RMN): | singlet ample. |
| SAXS: | <i>Small Angle X-ray Scattering.</i> |
| SEM: | <i>Scattering Electron Microscopy.</i> |
| SEM-FEG: | <i>Scattering Electron Microscopy with Field Emission Gun.</i> |
| t (a RMN): | triplet. |
| t: | temps. |
| T ^a : | temperatura. |
| ^t Bu: | <i>tert</i> -butil. |
| t.a.: | temperatura ambient. |
| TEM: | <i>Transmission Electron Microscopy.</i> |
| TGA: | <i>TermoGravimetric Analysis.</i> |
| THF: | tetrahidrofurà. |
| TMS: | tetrametilsilà. |
| UAB-SM: | Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona. |
| UB-SCT: | Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. |
| UV-Vis: | Espectroscòpia UltraViolat-Visible. |
| WAXS: | <i>Wide Angle X-ray Scattering.</i> |

CONSIDERACIONS GENERALS

ESPECTROSCÒPIA I ESPECTROMETRIA

Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear: els espectres s'han enregistrat al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona en espectròmetres de la firma BRUKER model AC250 (250 MHz per a ^1H -RMN, 62.5 MHz per a ^{13}C -RMN i 235.2 MHz per a ^{19}F -RMN). Les referències internes utilitzades en el cas dels espectres de protó i carboni-13 és el TMS i en el cas de fluor-19 el tricolorfluorometà.

Espectroscòpia d'infraroig: pels espectres d'infraroig en film i en pastilla de KBr s'ha utilitzat un espectrofotòmetre PERKIN-ELMER 1720X amb Transformada de Fourier. Els espectres d'infraroig *neat* han estat enregistrats en un espectrofotòmetre BRUKER Tensor 27, d'una sola reflectància, amb ATR (*Attenuated Total Reflectance*) *Golden gate* i punta de diamant.

Espectroscòpia UV-Vis: espectres enregistrats en un espectrofotòmetre UV-Vis HEWLETT-PACKARD 8453 amb matriu de diodes.

Espectrometria de masses: els espectres CG-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectra*) s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona en un espectròmetre model HEWLETT-PACKARD 5989A emprant com a tècnica habitual d'ionització l'impacte electrònic a 70eV.

CROMATOGRAFIA

Cromatografia de gasos: les anàlisis per cromatografia de gasos (CG) s'han realitzat en un cromatògraf HEWLETT-PACKARD 5890A acoblat a un integrador HEWLETT-PACKARD 3396A, amb una columna capil·lar HP Ultra 1 (*cross-linked* de dimetilsilicona) de 12 m x 0.2 mm x 0.33 μm . El programa típic utilitzat: T^a injector 210°C, T^a detector 240°C, T^a inicial del forn 75°C, temps inicial 1 min., gradient 15°C/min, T^a final del forn 240°C.

Cromatografia de capa fina: s'han realitzat en cromatofolis SCHARLAU Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.

Cromatografia en columna: s'han realitzat sota pressió amb gel de sílice CROMAGEL de SDS, amb mida de gra de 35-70 μm i mida de porus de 60 Å.

ANÀLISIS ELEMENTALS

Generalment, s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, o bé al Servei de Microanàlisi Elemental de l'Institut de Química Bio-Orgànica de Barcelona (CSIC), per algunes de les anàlisis elementals de C, H, N, a més de les de Cl. En el cas de les anàlisis elementals de C, H, N, de les nanopartícules de ruteni i platí, s'han realitzat al *Service Analyse* del *Laboratoire de Chimie de Coordination* del CNRS a Toulouse (França). Les anàlisis de F de les nanopartícules de ruteni i platí s'han realitzat al *Service Central d'Analyse* del *Département Analyse Élémentaire* del CNRS a Vernaison (França) per ionometria amb elèctrode específic.

Les anàlisis de Pd s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per espectroscòpia de plasma acoblat inductivament d'emissió òptica (ICP-OES) amb un aparell PERKIN ELMER model Optima 4300 DV, pesant la mostra per duplicat. La mostra es digereix amb aigua règia en un forn de microones de la marca CEM model MDV-2000, fent paral·lelament un blanc de digestió i la dissolució digerida es dilueix amb HCl 1%. El contingut de pal·ladi s'expressa en % (pes/pes).

Les anàlisis de Au s'han efectuat per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (ICP), als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, en un aparell multicanal PERKIN ELMER model Optima 3200 RL, en condicions estàndard. Calibrat amb cinc patrons preparats amb HNO₃ 1%. La mostra es dilueix 1/5 amb HCl 4% HCl 2%, segons la concentració d'or. La preparació de la mostra consisteix en una digestió amb HNO₃ i HClO₄ ("Baker Instra") en tubs pyrex de 250 mL amb condensadors, a 220°C. La mostra digerida s'evapora fins a un volum de 2 mL, s'addicionen 1.2 mL d'aigua règia i es sonica en bany d'ultrasons; s'enrasa a 50 mL amb HCl 1%. L'assaig es porta a terme per duplicat i el resultat s'expressa en % (pes/pes) sobre mostra humida.

Les anàlisis de Ru i Pt s'han realitzat al *Service Central d'Analyse* del *Département Analyse Élémentaire* del CNRS a Vernaison (França) per espectroscòpia de plasma acoblat inductivament d'emissió atòmica (ICP-AES).

MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA

▪ **Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM):** ha estat realitzada, habitualment, al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona en un microscopi electrònic model HITACHI H-7000 (tensió d'acceleració: 100 kV) o bé, un JEOL JEM-2010 (200 kV) per a la modalitat a alta resolució (HRTEM) i per la Difracció d'Electrons (ED) . Per les nanopartícules de ruteni i platí s'ha utilitzat un microscopi electrònic de transmissió JEOL JEM 200CX al *Service Commun de Microscopie Electronique (TEMSCAN)* de l'*Université Paul Sabatier* de Toulouse (França).

Els valors de d_{hkl} teòrics del Pd, Au, Ru i Pt han estat obtinguts de la base de dades JCPDS del *International Centre for Diffraction Data* utilitzant el programa *Pcpdwin v. 2.00*.

Les mostres han estat preparades dipositant una gota d'una suspensió de les nanopartícules, en el dissolvent especificat en la descripció experimental, sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó de 4-6 nm, i deixant-les evaporar lentament (tot aquest procediment, en el cas de les nanopartícules de Ru i Pt, es dur a terme dins d'una caixa de guants).

▪ **Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM):** ha estat realitzada al *Service Commun de Microscopie Electronique (TEMSCAN)* de l'*Université Paul Sabatier* de Toulouse (França) en un microscopi electrònic d'escombrat model JEOL JSM 6700F amb canó d'emissió de camp (SEM-FEG) (de 0.5 a 30 kV).

Per la preparació de les mostres s'utilitza la mateixa reixeta de microscòpia de transmissió i en els casos que porta problemes de conducció es recobreix amb un film de plata.

Per tal de donar nom a les superestructures observades en les micrografies de microscòpia, es defineix la relació d'aspecte (a.r., *aspect ratio*) com el quocient entre la llargada i l'amplada de l'objecte (veure *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Volum 1, Capítol 9, Ed. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham. **2004** Wiley-VCH, Weinheim). Així doncs, definirem nanopartícula per objectes amb a.r. de 1, nanobastonet (*nanorod*) per a.r. de 1 a 20 i nanofils (*nanowire*) per a.r. majors de 20.

TRACTAMENT DE LES IMATGES

Per mesurar el diàmetre de les nanopartícules s'utilitza el programa *Metamorph 5.0* per Windows. Les dades obtingudes s'expressen en forma d'histograma utilitzant el programa estadístic *SPSS 11.0* per Windows.

DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La difracció de raigs X en pols (p-XRD), per caracteritzar les nanopartícules de Pd i Au, ha estat realitzada en un difractòmetre de pols SIEMENS D5000 al Laboratori de Cristal·lografia i Raigs X de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Els experiments es van mesurar seguint la geometria θ - 2θ Bragg-Bretano, amb una radiació incident de $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) i monocromador de grafit, des de 2° fins 90° amb un *step size* de 0.1° i una *scanning rate* de 10 s/step .

L'estudi cristal·logràfic de raigs X de nanopartícules de Pd i els compostos polifluorats s'ha dut a terme amb la pols dels sòlids dins d'un capil·lar de vidre de 1 mm de diàmetre, a 22°C al *Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux* de Montpellier (França). S'ha treballat amb configuració de transmissió. Utilitzant un ànode rotatori de coure com a font de raigs X (a 4 kW) amb un monocromador *multilayer focusing Osmic* donant un elevat flux (108 fotons/seg.) i col·limació puntual. S'ha fet servir un detector 2D *Image plate* i els diagrames de raigs X s'han obtingut representant la intensitat difractada en funció de l'angle de difracció 2θ . La intensitat dispersada fou corregida per transmissió i fent el blanc d'un capil·lar buit.

La caracterització estructural de les nanopartícules de Ru i Pt per dispersió de raigs X en la variant d'angles grans (WAXS) s'ha realitzat, al *Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales du CNRS* de Toulouse (França), en estat sòlid. Una quantitat petita de mostra seca, en pols fina, és introduïda en un capil·lar de vidre Lindemann segellat de 1.5 mm de diàmetre, omplert dins d'una caixa de guants, i irradiada amb radiació *graphite-monochromatized* de molibdè $K\alpha$ (0.071069). Les mesures de la intensitat dispersada per la mostra són realitzades per un difractòmetre *dedicated two-axis*. La dispersió de l'aire del blanc és prou petita com per ser negligida. El temps de l'experiment és de 20 hores recollint un total de 457 mesures a temperatura ambient en el rang de $0^\circ < \theta < 65^\circ$ per valors equidistants de s ($s = 4\pi(\sin\theta/\lambda)$). La intensitat bruta és corregida per polarització i auto-absorció. Les dades són reduïdes [Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Roucau, C. *Journal*

De Physique. III (France), 1997, 7, 505] per tal d'extreure el component relacionat amb l'estructura del WAXS, també anomenada funció reduïda d'intensitat $i(s)$, i la Transformada de Fourier per permetre l'anàlisi de funció de distribució radial (RDF), fent servir la fórmula:

$$F(r) = \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s \cdot i(s) \cdot \sin(r \cdot s) \cdot ds$$

on $F(r)$ és una RDF reduïda, el màxim de la qual, per una r donada, indica que com a mínim dos àtoms, d'un volum elemental, estan separats per una distància r .

La caracterització estructural de les nanopartícules de Ru i Pt per dispersió de raigs X en la variant d'angles petits (SAXS) s'ha realitzat al *Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux* de Montpellier (França) fent servir el mateix aparell que en el cas de la difracció de raigs-X però en els diagrames es representa la intensitat dispersada en funció del vector d'ona q en escala logarítmica (Log-Log).

ANÀLISIS TERMOGRAVIMÈTRIQUES

Han estat realitzades en un aparell TGA/DTA de la firma SETARAM 92.16.18 al *Le service d'analyse thermique* del *Laboratoire de Chimie de Coordination* a Toulouse (França).

MESURES DE MAGNETISME

Les mostres van ser mesurades en un magnetòmetre SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), marca QUANTUM DESIGN model MPMS7 (al Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, Àrea de Física Aplicada, al grup de la Dra. Baró), aplicant un camp magnètic màxim de 50000 Oe (o 5 Tesla, on 1 Tesla = 10000 Oe). Es va mesurar en mode asimptòtic, és a dir que el camp anava d'un valor a l'altre sense oscil·lar (és la manera millor de mesurar). Es van mesurar cicles d'histeresi a temperatures des de 10 a 300 K.

UTILLATGE DEL LABORATORI

- Els **punts de fusió** s'han determinat en un bloc Kofler de la marca REICHERT i no han estat corregits.
- Els **calefactors-agitadors** utilitzats són de la firma SELECTA i de la firma HEIDOLPH.
- Les evaporacions dels dissolvents han estat fetes a pressió reduïda en **rotavapors** de la casa BÜCHI i de la casa HEIDOLPH.
- Els dissolvents han estat utilitzats directament o purificats i/o anhidritzats mitjançant procediments estàndard.
- L'activació del coure[‡] consisteix en afegir uns cristalls de iode sobre una suspensió de coure en acetona a temperatura ambient. Després de 30 min. es filtra el sòlid i es renta amb àcid clorhídric en acetona (50/50) i seguit d'acetona sola.

FÓRMULES

- Per fer el càlcul del número d'àtoms de M per partícula s'utilitza la fórmula

$$\text{N}^\circ \text{ àtoms de M} = \rho_M \frac{4/3 \pi r^3}{A_r} N_{AV}$$

r = radi A_r = pes atòmic ρ_M = densitat atòmica

- Els rendiments de les reaccions d'obtenció de nanopartícules s'han calculat segons la fórmula

$$\text{rdt} = \frac{\text{mg nanop obtingudes} \cdot \text{AE\%M}}{\text{mg M inicials}} \times 100$$

(M equival al metall corresponent).

[‡] Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* 5th Ed. Longman: Singapore, 1989, p.426.

CAPÍTOL I.

REACCIONS DE PERFLUOROALQUILACIÓ DE COMPOSTOS AROMÀTICS

I.1.- INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

I.1.1. Tendències actuals en catàlisi

La catàlisi homogènia presenta una sèrie d'avantatges sobre la catàlisi heterogènia. Els catalitzadors homogenis es poden caracteritzar química i espectroscòpicament de manera inequívoca, de manera que el centre actiu és estructuralment conegut i, per tant, és relativament fàcil entendre els aspectes mecanístics del cicle catalític. Les reaccions poden arribar a una alta selectivitat i a més no presenten problemes de difusió, ja que el catalitzador està molecularment dispers “en la mateixa fase” millorant així l'accessibilitat dels reactius a totes les unitats de catalitzador introduïdes.¹ Tot i així, la catàlisi heterogènia es prefereix en el món industrial, per la possibilitat de recuperació i reutilització del catalitzador.

Els intents de reunir en un sol tipus de catàlisi les avantatges de les dues i, a més a més, solucionar el problema de la recuperació-reutilització de catalitzadors, han donat lloc al desenvolupament d'una sèrie d'estratègies (**figura 1**). Les noves metodologies consisteixen en la modificació del catalitzador que inicialment participava en un procés homogeni per facilitar la seva recuperació, el que implica, en general, participar en un procés heterogeni, sempre i quan la nova versió del catalitzador sigui insoluble en el medi de la reacció.

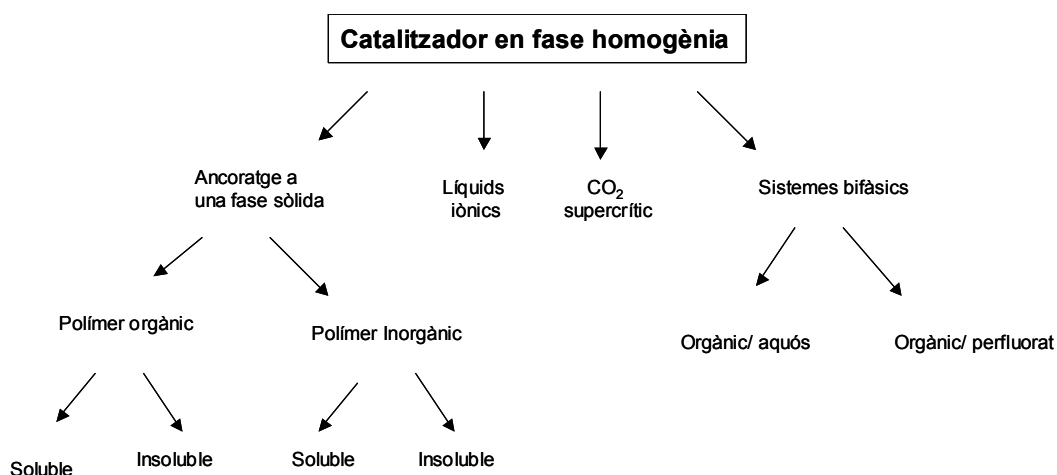


Figura 1. Estratègies actuals per la recuperació de catalitzadors.

¹ Cornils, B.; Herrmann, W.A. *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol 1 i 2, VCH, 1996.

Una d'aquestes estratègies, l'heterogeneització o immobilització, es basa en l'ancoratge del catalitzador a un suport sòlid tal com un polímer orgànic o inorgànic.² En aquest cas la recuperació del catalitzador i l'aïllament del producte consisteix en una separació sòlid-líquid mitjançant una filtració o decantació.

Una altre possibilitat és modificar el medi de reacció. L'ús de fluids en condicions supercrítiques representa una molt bona alternativa als dissolvents orgànics convencionals. La utilització de líquids iònics permet la realització de la reacció en aquest medi i l'aïllament del producte final es fa sovint per destil·lació, donat que el dissolvent té un punt d'ebullició molt alt. Com a residu s'obté el catalitzador dissolt en el líquid iònic que és susceptible de ser reutilitzat.³

Per últim, els sistemes bifàsics constitueixen una altre estratègia interessant. La recuperació del catalitzador i l'aïllament del producte es porta a terme a través d'una separació líquid-líquid. Existeixen dues variants d'aquest mètode: sistemes bifàsics aquosos i sistemes bifàsics no-aquosos. El següent apartat de la present memòria de Tesi Doctoral tractarà més àmpliament aquesta tècnica.

I.1.2. Concepte de catàlisi bifàsica.

En la catàlisi homogènia bifàsica, els reactius i els productes de la reacció són solubles en una fase líquida mentre que el catalitzador és soluble en l'altra fase, de manera que mitjançant una simple decantació de les fases, es poden separar els productes i recuperar el catalitzador.¹

La formació d'un sistema bifàsic líquid-líquid es deu principalment a l'existència d'una diferència considerable entre forces intermoleculares dels dos líquids. La selecció d'una segona fase (*catalyst phase*) dependrà de les propietats de l'altre fase (*product phase*). D'aquesta manera si el producte de la reacció és polar, l'altre fase haurà de ser apolar, i viceversa. L'èxit d'un sistema bifàsic depèn de la possibilitat de dissenyar un catalitzador soluble preferentment en una fase en la que no són solubles els productes i, per tant, una simple decantació o extracció simple permet la seva separació i recuperació. El criteri que s'ha de complir en aquest tipus de protocols és la regla ben coneguda des de l'alquímia "*similia similibus solvuntur*".

² a) Panster, P.; Wieland, S. *Immobilization* (en Ref. 1, capítol 3.1.1.3., p. 605-623). b) Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Macnicol, D.D.; Vögtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Pergamon, vol. 1, p. 43-47, **1996**.

³ Articles de revisió: a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. b) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789. c) Ellis, B.; Keim, W.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* **1999**, 337.

L'alternativa més estudiada és la combinació d'aigua i un dissolvent orgànic.⁴ En aquest cas es dissenya un catalitzador soluble en aigua oferint una fàcil separació del catalitzador. Com a mínim un procés ha estat comercialitzat: l'hidroformilació que es porta a terme en una planta de RUHR CHEMIE, on el catalitzador de rodi incorpora una fosfina soluble en aigua i, per tant, es possible la seva recuperació en la fase aquosa.⁵ Tot i així la seva aplicació és limitada per la baixa solubilitat que presenten moltes molècules orgàniques en aigua i pel fet que molts sistemes orgànics són incompatibles amb l'aigua.

Els sistemes bifàsics no-aquosos podrien superar aquestes limitacions, sent molt atractiva la combinació formada per un dissolvent orgànic i un dissolvent perfluorat.⁶ Aquesta combinació es basa en la baixa solubilitat o afinitat dels productes orgànics convencionals respecte als productes perfluorats.⁷ Un sistema bifàsic fluorat és format per una fase fluorada que conté dissolt el catalitzador i una segona fase d'un dissolvent orgànic convencional que no és soluble en la fase fluorada. La catàlisi bifàsica orgànica-fluorada va ser descrita a la Tesi Doctoral de M. Vogt⁸ i els resultats van ser publicats amb posterioritat al treball pioner de Horváth i Rabái.^{6b}

Per la utilització d'aquests tipus de sistemes bifàsics és necessari modificar el catalitzador mitjançant la incorporació de grups perfluoroalquil (cadena perfluoroalquíllica, a partir d'aquí $R_F = C_nF_{2n+1}$) en els lligands del metall amb l'objectiu de fer-lo soluble en la fase fluorada. Així doncs, a la literatura es troben descrits lligands de tipus fosfina, porfirines, dicetones, etc... que han estat modificats i utilitzats en catàlisi bifàsica fluorada.

L'èxit en l'aplicació d'un catalitzador fluorat depèn del seu coeficient de partició entre ambdues fases. Aquest coeficient s'expressa com S_F/S_o (S_F solubilitat en fase fluorada, S_o solubilitat en fase orgànica) i depèn de la mida, del tipus de dominis i augmenta a mesura que augmenta el nombre i llargada de grups R_F units al lligand. Cal dir que per què el complex sigui compatible amb la fase fluorada ha de tenir un contingut total mínim en fluor del 60%.

⁴ Cornils, B; Bolm, C. *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, **1998**.

⁵ Cornils, B.; Wiebus, E. *CHEMTECH*, **1995**, 25, 33.

⁶ a) Wakselman, C. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, capítol 8. Ed. per Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, I.C., Plenum, **1994**. b) Horváth, I.T.; Rabái, J. *Science*, **1994**, 266, 72-75.

⁷ a) Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2057. b) Horváth, I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 641-650.

⁸ Vogt, M. *Tesi Doctoral*, Aachen Universität. **1991**

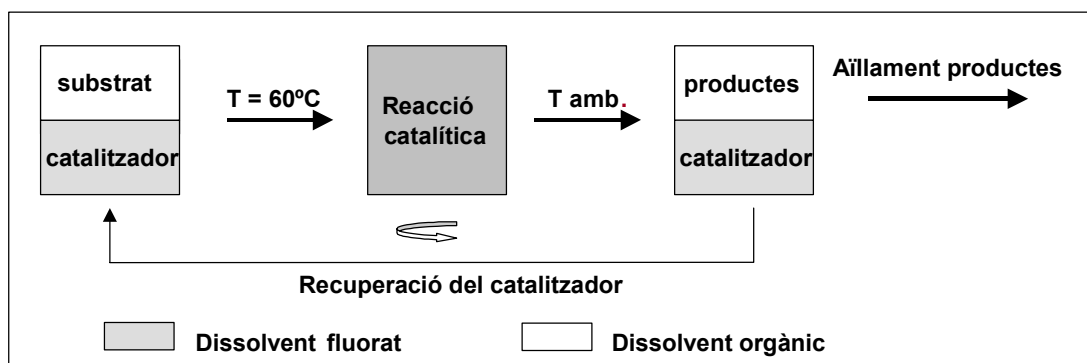


Figura 2. Diagrama d'un sistema bifàsic fluorat/orgànic.

A la **figura 2** es representa el principi de la catàlisi bifàsica orgànica-fluorada. Un dissolvent fluorat, més dens que els dissolvents orgànics, conté el catalitzador dissolt. A la fase orgànica superior estan els reactius. La reacció té lloc en fase homogènia si el sistema està termoregulat, o en la interfase, segons les solubilitats de tots els components del sistema a la temperatura de reacció. Al final es recupera per decantació la dissolució del catalitzador en la fase fluorada, que s'introdueix en una nova reacció.⁹ Una monografia de recent publicació conté diversos capítols sobre aspectes rellevants de l'anomenada *Fluorous Chemistry*,¹⁰ entre ells, dos que tracten de les solubilitats en dissolvents perfluorats.¹¹

Fins on ens arriba el nostre coneixement, no existeix cap producció industrial basada en un sistema catalític bifàsic orgànic-fluorat, probablement degut a l'elevat preu dels dissolvents perfluorats. És per això que s'ha de considerar la variant exposada en la **figura 3**, en la que no s'utilitza dissolvent fluorat. La base del protocol és la solubilitat del catalitzador amb cadenes R_F a temperatura alta en dissolvents orgànics:^{9a} octà,^{12a,b} xilè,^{12c,d} toluè^{12e} o DMF.^{12f,g} Després de la reacció, al refredar a temperatura ambient, el catalitzador insoluble es separa per filtració.

⁹ Per articles de revisió veure: a) Gladysz, J.A.; Corrêa da Costa, R. *Strategies for the Recovery of Fluorous Catalysts and Reagents. Design and Evaluation*, en Ref.10, capítol 4, p. 24-40. b) Schneider, S; Tzchucke, C.C.; Bannwarth, W. *Metal Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions in Fluorous Biphasic Systems*, en Ref. 10 capítol 10.8, p. 257-272. c) de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 37. d) Fish, R.H. *Chem Eur. J.* **1999**, 5, 1677. e) Horváth, I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 641-650.

¹⁰ *Handbook of Fluorous Chemistry*. Editors: Gladysz, J.A., Curran, D.P.; Horváth, I.T. Wiley-VCH. Weinheim. **2004**

¹¹ a) Gladysz, J.A.; Emnet, C. *Fluorous Solvents and Related Media*, en Ref. 10, capítol 3, p. 3-23. b) Gladysz, J.A.; Emnet, C.; Rábai, J. *Partition Coefficients Involving Fluorous Solvents*, en Ref. 10, capítol 6, p. 56-100. c) Barthel-Rosa, L.-P.; Gladysz, J.A. *Coord. Chem.Rev.* **1999**, 190-192, 587.

¹² a) Wende, M.; Meier, R.; Gladysz, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11490. b) Wende, M.; Gladysz, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5861. c) Ishihara, K.; Kondo, S.; Yamamoto, H. *Synlett* **2001**, 1371. d) Ishihara, K.; Hasegawa,

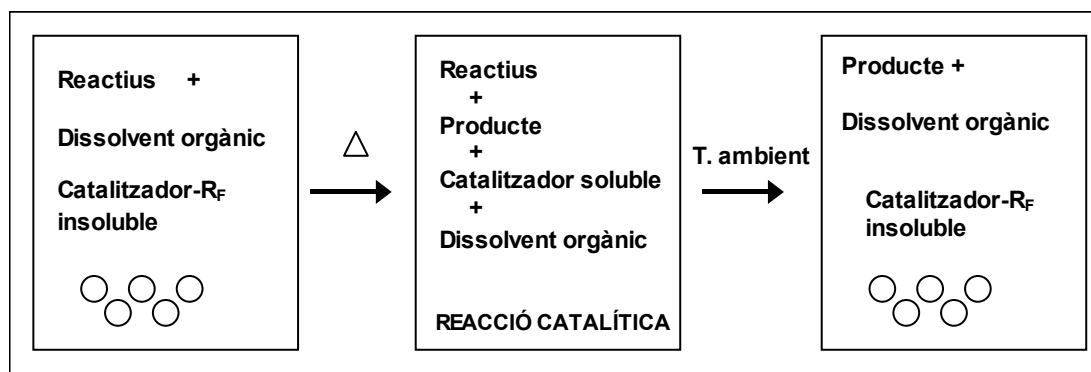


Figura 3. Variant de la catàlisi bifàsica fluorada.

I.1.3. Compostos orgànics amb cadenes perfluoroalquílques

La introducció d'una cadena R_F en una molècula orgànica dóna lloc a canvis importants en les seves propietats físiques i en la seva reactivitat química. Degut a l'elevada energia d'enllaç C-F ($BDE = 452-531 \text{ KJ mol}^{-1}$), la més alta entre tots els enllaços usuals en química orgànica, els compostos polifluorats presenten una elevada estabilitat tèrmica i química (cinèticament estables). Tenen forces intermoleculares atractives febles, fet il·lustrat per l'observació curiosa que el punt d'ebullició de l'heptà (92°C) és més gran que el del perfluoroheptà (82°C), tot i el major pes molecular d'aquest últim (388 g/mol en front de 100 g/mol de l'heptà). Així doncs, els compostos polifluorats són hidrofòbics i/o lipofòbics, inclús les cadenes R_F tenen fòbia a si mateixes (una conseqüència d'aquest fenomen és l'existència de paelles antiadherents que contenen una capa de poliperfluoroetilè $-(CF_2-CF_2)_n-$ a la seva superfície). Presenten resistència a l'aigua, i redueixen considerablement la tensió superficial, tant en sistemes aquosos com en dissolvents orgànics.¹³

Comença a ser no tant estrany que el fluor gaudeixi del privilegi d'una revista sencera dedicada a la seva química, el *Journal of Fluorine Chemistry*.¹⁴ També influeix

A.; Yamamoto, H. *Synlett* **2002**, 1299. e) Xiang, J.; Orita, A.; Otera, J. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 84. f) Rocaboy, C.; Gladysz, J.A. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1993. g) Rocaboy, C.; Gladysz, J.A. *New J. Chem.* **2003**, 27, 30. h) Per una revisió veure i) Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Liquid/ Solid Catalyst Recycling Method without Fluorous Solvents*, en Ref. 16, capítol 10.18, p. 350-359.

¹³ Ed. Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, J.C. *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*. Plenum Press. New York, **1994**.

¹⁴ *Journal of Fluorine Chemistry*. Editat per Elsevier. Direcció a la xarxa: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00221139>.

que és l'halogen més abundant a l'escorça de la terra, en forma del fluorur càlcic (mineral anomenat fluorita o *fluorspar*). El tractament de la fluorita amb àcid sulfúric produeix àcid fluorhídric. A partir d'aquí s'han desenvolupat tècniques de fluoració total (perfluoració) basades en la generació d'àtoms de fluor elemental, o de fluorurs de valència alta (CoF_3 i altres), o per generació electroquímica des d'àcid fluorhídric donant perfluoroalcans amb o sense grups funcionals.¹⁵

I.1.4. Aplicacions dels compostos polifluorats

L'alta hidrofobicitat i oleofobicitat que presenten les molècules que contenen grups perfluoroalquilics permet la seva utilització com agents tensioactius, amb aplicacions industrials. D'aquesta manera, aquestes molècules aconseguen reduir la tensió superficial aquosa. Els "fluorotensioactius" presenten una sèrie de propietats específiques com la gran estabilitat química en front d'àcids, bases, oxidants, reductors i a més una elevada estabilitat tèrmica.

Els compostos poli i perfluorats també han estat molt utilitzats per la modificació de materials tèxtils, per tal de protegir la seva superfície de la contaminació química i física. Per últim, donat que els compostos polifluorats disminueixen l'energia de les interaccions intermoleculares i la calor d'evaporació, la incorporació d'una cadena R_F millora notablement les propietats dels colorants, per exemple, dels colorants azoics.

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 de dissoldre gasos. Aquestes propietats úniques els converteixen en excel·lents agents per transportar gasos respiratoris (com oxigen en el cas de la sang artificial, emulsionant l'aigua).¹⁶

Per un altre cantó, l'ús de compostos fluorats en la síntesi de compostos biològicament actius també té actualment un paper important. Aquests compostos presenten diferents formes d'activitat biològica: antihistamínica, analgèsica, tranquil·litzant, antiinflamatòria, herbicida, activitat cardiovascular, citostàtica, antitumoral i antiviral entre d'altres.¹⁷

La carència de toxicitat va facilitar l'ús massiu de compostos polifluorats. Però tal com passa amb freqüència en la història de la química, els desavantatges de la utilització massiva d'un cert tipus de productes es manifesten sovint molts anys

¹⁵ a) Moreno-Mañas, M. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. Junio **2005**. b) Sandford, G. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 43-454.

¹⁶ a) Riess, J.G. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 119-126; b) Riess, J.G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2797.

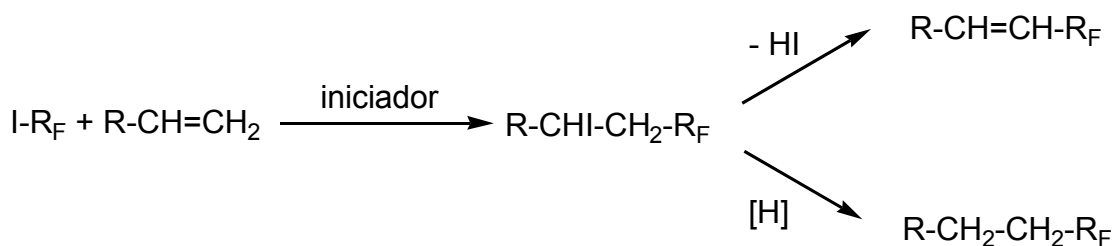
¹⁷ Deev, L.E.; Nazarenko, T.I.; Pashkevich, K.I.; Ponomarev, V.G. *Russian Chemical Reviews* **1992**, 61(1), 40.

després de que es posin de manifest les seves avantatges i bondats. És el cas conegut dels clorofluorocarbonis, no tòxics i de gran estabilitat química, que s'acumulen i provoquen la disminució de la concentració d'ozó en altes capes de l'atmosfera. Recentment estan apareixent certs estudis sobre la possible perjudicialitat de certs tensioactius fluorats. Aquests entren al mediambient i perduren, i en altes concentracions poden arribar a ser tòxics afectant el sistema neuroendocrí o provocant disfunció mitocondrial entre d'altres.¹⁸

I.1.5. Mètodes per introduir cadenes perfluoroalquíliques en molècules orgàniques

I.1.5.1. Precedents de perfluoroalquilació d'olefines

Per la introducció de cadenes perfluoroalquíliques en molècules orgàniques, els halurs de perfluoroalquil són reactius molt utilitzats.¹⁹ Un mètode consisteix en l'addició de iodurs de perfluoroalquil a dobles enllaços C-C en presència d'iniciadors radicalaris,²⁰ mitjançant excitació tèrmica o fotoquímica,²¹ o en presència de metalls o complexos de metalls de transició.²² Altres mètodes de perfluoroalquilació de sistemes insaturats amb halurs de perfluoroalquil es basen en una iniciació electroquímica,²³ o en l'addició de trietilborà²⁴ o de ditionit sòdic,²⁵ o simplement de trifenilfosfina²⁶ (esquema 1).



Esquema 1. Addició de iodur de perfluoroalquil a olefines.

¹⁸ Lehmer, H.-J. *Chemosphere*, **2005**, *58*(11), 1471-1496.

¹⁹ Haszeldine, R.N. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 307.

²⁰ a) Brace, N.O. *J. Org. Chem.* **1992**, *37*, 2429. b) Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 1806-1811.

²¹ Emeleus, H.J.; Haszeldine, R.N. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2948-2952.

²² Dolbier, Jr. W.R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557.

²³ Dapremont, C.; Calas, P.; Commeyras, A.; Amatore, C. *J. Fluorine Chem.* **1992**, *56*, 249.

²⁴ a) Takeyama, Y.; Ichinose, Y.; Oshima, K.; Utimoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3159. b) Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Synlett*, **1998**, 1351

²⁵ a) Rong, G.-B.; Keese, R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5615. b) Huang, W.-F. *J. Fluorine Chem.* **1992**, *58*, 1. c) Mietchen, R.; Zur, C. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 531.

²⁶ Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4061.

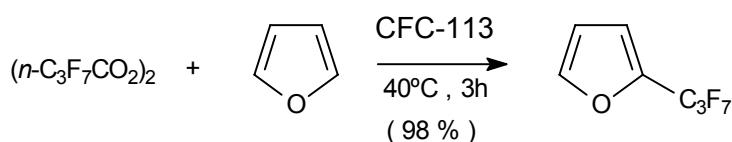
L'energia de l'enllaç C-I en iodurs de perfluoroalquil és baixa. Això permet una fàcil dissociació per donar lloc, en presència d'un donador d'electrons, el radical $R_F\bullet$ i l'anió iodur I^- , ja sigui per excitació tèrmica, fotoquímica o electroquímica. Els radicals $R_F\bullet$ són altament reactius i poden ser estabilitzats a través de l'addició a dobles enllaços C=C. Aquesta addició dóna lloc a un producte del tipus 1- R_F -2-iode, que posteriorment es transforma mitjançant una hidrogenòlisi de l'enllaç C-I o una eliminació de HI. Degut al caràcter electrofílic del radical $R_F\bullet$, l'addició i posterior transformació està afavorida en el cas de tenir olefines riques en electrons.

En la bibliografia es troben molts treballs on es descriuen reaccions iniciades pels diferents mètodes, anteriorment citats, que estan recollits en un l'article de revisió de Dolbier²². Tot i així, tots aquests mètodes presenten algun inconvenient i, per tant, encara existeix la necessitat de buscar noves alternatives.

I.1.5.2. Precedents de perfluoroalquilació de compostos aromàtics

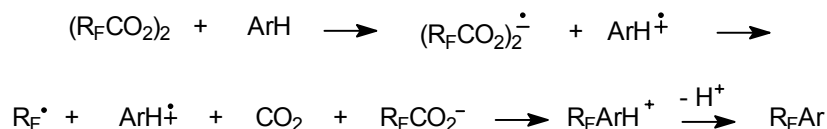
En la literatura es troben alguns exemples on es postula un mecanisme de transferència monoelectrònica (tipus SET) en la perfluoroalquilació de compostos aromàtics i encara que formalment és una substitució, mecanísticament implica inicialment l'addició al substrat aromàtic.

La utilització de peròxids de perfluorodiàcil ha estat molt desenvolupada. Hi ha nombrosos 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 2**).²⁷ En presència de sistemes aromàtics π -excedents, aquests reactius pateixen una transferència electrònica, seguida d'una descarboxilació, per donar a lloc al corresponent adducte (**esquema 3**).



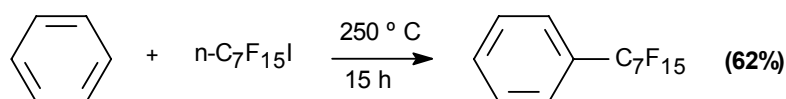
Esquema 2. Perfluoroalquilació de furà amb peròxids de perfluorodiàcil.

²⁷ Zhao, C.; Zhou, R.; Pan, H.; Jin, X.; Qu, Y.; Wu, C.; Jiang, X. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2009-2013.



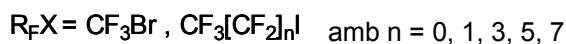
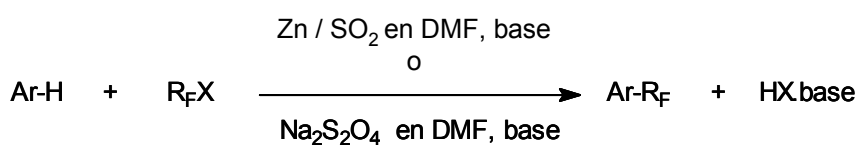
Esquema 3. Transferència electrònica al peròxid de perfluorodiàcil en presència de compostos aromàtics.

També s'obtenen bons resultats mitjançant processos radicalaris quan s'escalfa una mescla del compost aromàtic i iodofluoroalcanes.²⁸ A l'**esquema 4** es mostra un exemple d'aquest tipus d'addició a benzè.



Esquema 4. Reacció tèrmica del benzè amb iodurs de perfluoroalquil.

Wakselman i col·laboradors descriuen la perfluoroalquilació de compostos aromàtics amb iodurs de perfluoroalquil en presència de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ o Zn/SO_2 ²⁹ (**esquema 5**). Es requereixen substituents fortament electrodonadors a l'anell aromàtic per obtenir bons rendiments amb anilines i fenols. L'alquilació en aquest cas es dona en les posicions *orto* i *para* però no és selectiva en el cas del toluè i la piridina.



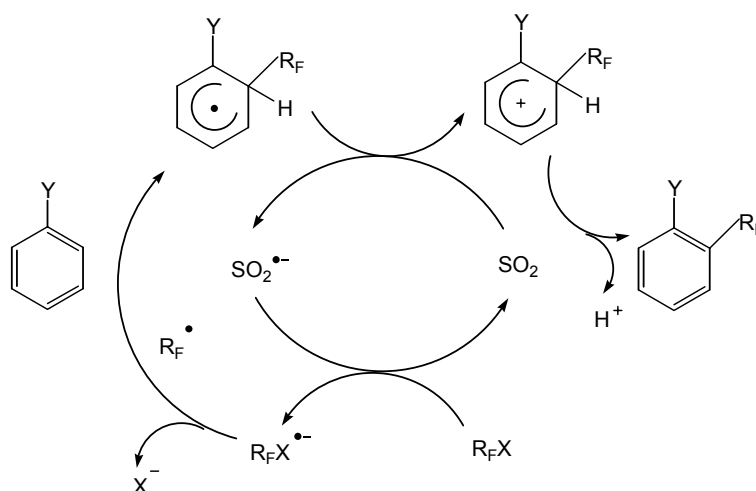
Wakselman

Esquema 5. Perfluoroalquilació de compostos aromàtics induïda per precursors del radical-anió del SO_2 .

²⁸ Tiers, G.V.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5513.

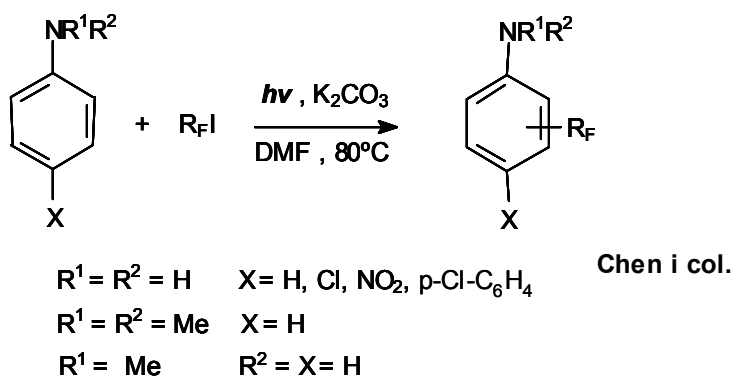
²⁹ Tordeux, M.; Langlois, B.; Wakselman, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1990**, 2293.

Aquest mètode implica l'ús del radical-anió del SO_2 com iniciador del mecanisme radicalari, que es representa en l'**esquema 6**.



Esquema 6. Mecanisme de perfluoroalquilació de compostos aromàtics induïda per precursors del radical-anió del SO_2 .

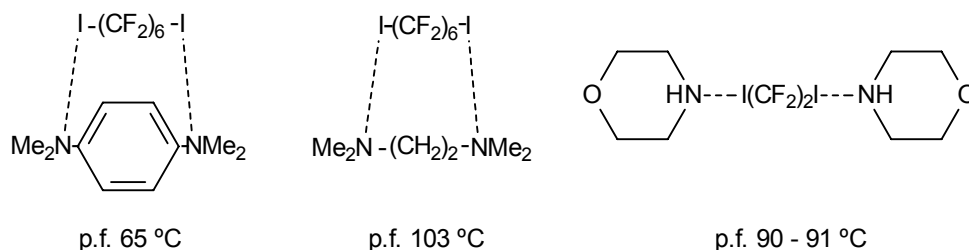
Chen i col·laboradors descriuen un mètode de perfluoroalquilació directa d'amines aromàtiques induïda fotoquímicament (**esquema 7**).³⁰ En aquest cas s'obtenen mesclades dels productes substituïts *orto* i *para*, i en cap cas s'obté substitució en l'àtom de nitrogen. La presència de grups electroatracients a l'anell disminueix el rendiment de la reacció.



Esquema 7. Reacció fotoinduída entre iodurs de perfluoroalquil i amines aromàtiques.

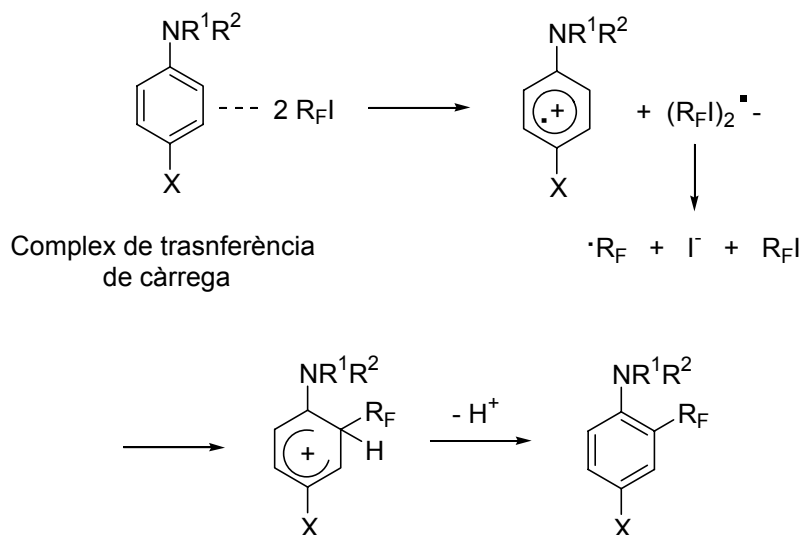
³⁰ Chen, Q.-Y.; Li, Z.-T.; Zhou, C.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1993**, 2457-2462.

Aquest mètode es basa en una transferència electrònica fotoinduïda (PET) entre l'arilamina i el iodur de perfluoroalquil. Al 1953 Haaszeldine³¹ descriu per primer cop la formació dels complexos de transferència de càrrega entre aquests substrats (**esquema 8**) que més tard Pullin³² confirmarà.



Esquema 8. Complexos de transferència de càrrega entre iodurs de perfluoroalquil i amines.

Tenint en compte aquests resultats previs, Chen proposa el mecanisme que s'observa a l'**esquema 9**. Consisteix, en primer lloc, en la formació del complex de transferència de càrrega, el qual, sota irradiació UV, dóna lloc a la formació del radical-catió corresponent, el radical $R_F\bullet$ i l'anió I^- . La combinació del radical-catió i el radical genera $R_F\bullet$ el catió aromàtic, el qual després de la desprotonació dóna lloc al corresponent producte perfluoroalquilat.

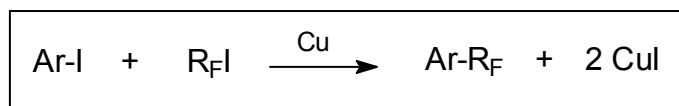


Esquema 9. Mecanisme de perfluoroalquilació fotoinduïda de compostos aromàtics.

³¹ Haszeldine R.N. *J. Chem. Soc.* **1953**, 26, 22.

³² Cheetham, N.F.; Pullin, A.D.E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 418.

Tot i així, el procediment més general utilitzat per incorporar cadenes R_F en anells aromàtics és el de McLoughlin i Trower, que consisteix en la reacció d'un iodur de perfluoroalquil amb un iodur d'aril en presència de coure i en un dissolvent polar apròtic (DMF o DMSO) a 130°C (**esquema 10**).³³ En definitiva, és una variant de l'acoblament d'Ullmann.³⁴



Esquema 10. Acoblament tipus Ullmann entre iodurs d'aril i iodurs de perfluoroalquil.

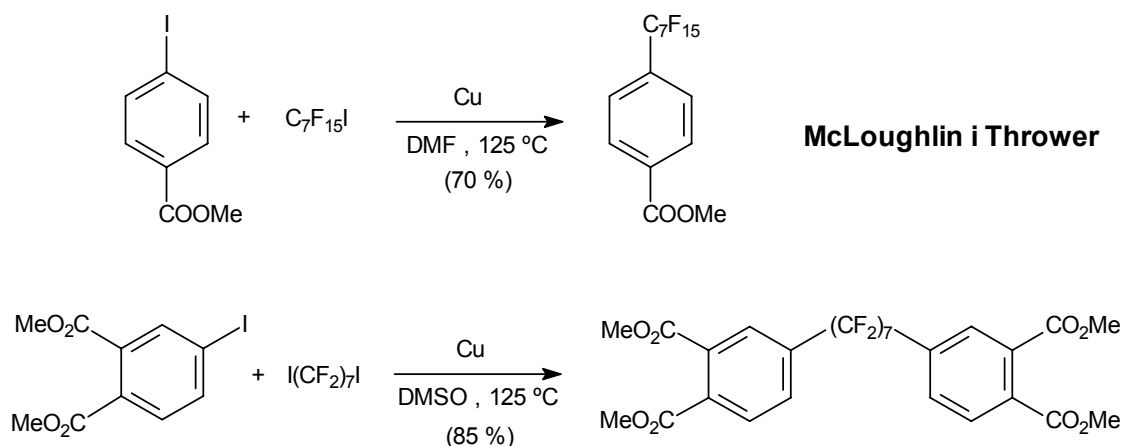
La substitució es dona exclusivament en la posició del iode. És una síntesi general, aplicable a una ampla gamma de 1-iodoperfluoroalcans. Es poden utilitzar els corresponents bromurs de perfluoroalquil però llavors requereixen condicions de reacció més vigoroses i els rendiments són menors.

La reacció es compatible amb una gran varietat de compostos aromàtics que inclouen tot tipus de substituents (alquil, nitro, ester carboxílic, amino, hidroxil, etc). Es pot aplicar a α,ω -diiodoperfluoroalcans $\text{I}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ per donar α,ω -diarilperfluoroalcans.

En comparació amb els altres mètodes, aquest té algunes avantatges: les cadenes perfluoroalquílques s'introdueixen en posicions determinades en el nucli aromàtic (exclusivament en la posició del iode), els productes són isomèricament purs i s'estén a una ampla gamma de substituents. A canvi, però, requereix disposar dels corresponents iodurs aromàtics. Alguns exemples d'aquesta reacció es mostren a l'**esquema 11**.

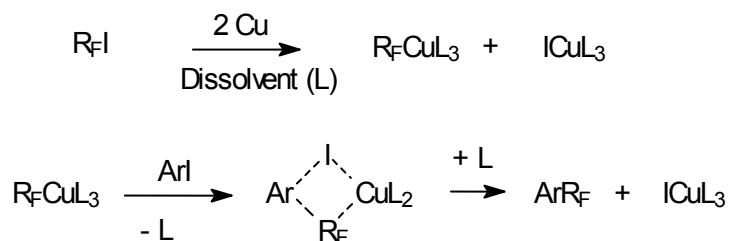
³³ a) McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron*, **1969**, 25, 5921-5940. b) Yoshino, N.; Kitamura, M.; Seto, T.; Shibata, Y.; Abe, M.; Ogino, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2141-2144.

³⁴ March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. 4th Ed. John Wiley & Sons. New York. **1992**. Capítol 13, pàgina 665 i següents.



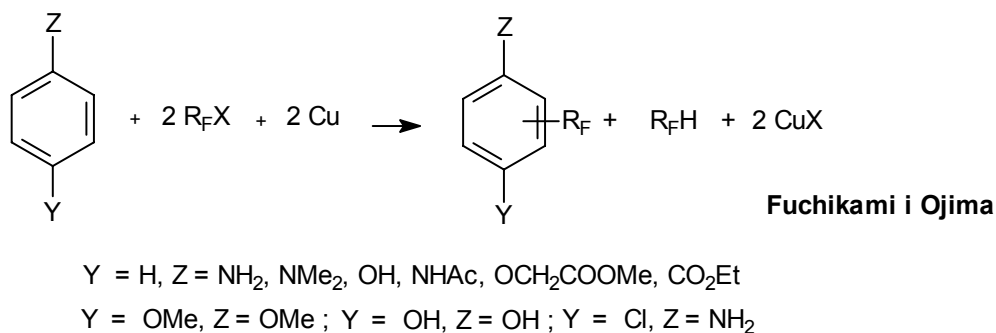
Esquema 11. Exemples de perfluoroalquilació de iodurs aromàtics amb iodurs de perfluoroalquil en presència de Cu.

McLoughlin i Thrower^{33a} proposen un mecanisme en dues etapes: una primera metal·lació entre el iodur de perfluoroalquil i el coure per formar el complex intermedi perfluoroalquilcoure seguida de la reacció amb l'halur aromàtic per formar el producte perfluoroalquilat esperat (**esquema 12**). La reacció necessita quantitats estequiomètriques o, en alguns casos, un excés de coure. Per un altre cantó cal destacar la importància de la presència d'un dissolvent coordinant com el DMSO que sigui capaç d'estabilitzar el complex intermedi i, a més, solubilitzar els halurs de coure, per tal de mantenir el coure net i activat.



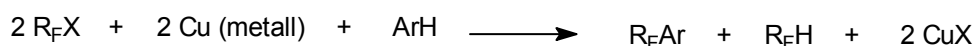
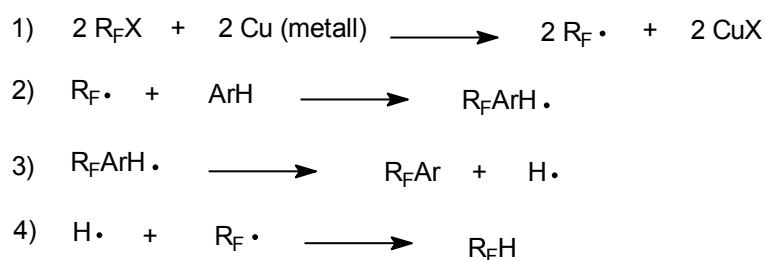
Esquema 12. Mecanisme proposat per McLoughlin i Thrower.

Per últim Fuchikami i Ojima descriuen la perfluoroalquilació directa de benzens funcionalitzats amb halurs de perfluoroalquil en presència de pols de coure (**esquema 13**).³⁵ Cal destacar que els grups funcionals no es veuen alterats i que a diferència del mètode de McLoughlin i Thrower, en aquest cas es dóna la substitució directa d'un hidrogen aromàtic per la cadena perfluoroalquíllica.



Esquema 13. Perfluoroalquilació de benzens funcionalitzats amb halurs de perfluoroalquil i Cu.

Els autors proposen un mecanisme basat en processos radicalaris (**esquema 14**). Tot i l'estudi portat a terme pels autors, el mecanisme no queda prou clar però afirmen que la present reacció és un mètode eficient per la perfluoroalquilació d'espècies aromàtiques i descarten la intervenció d'una espècie perfluoroalquilcoure en el mecanisme.

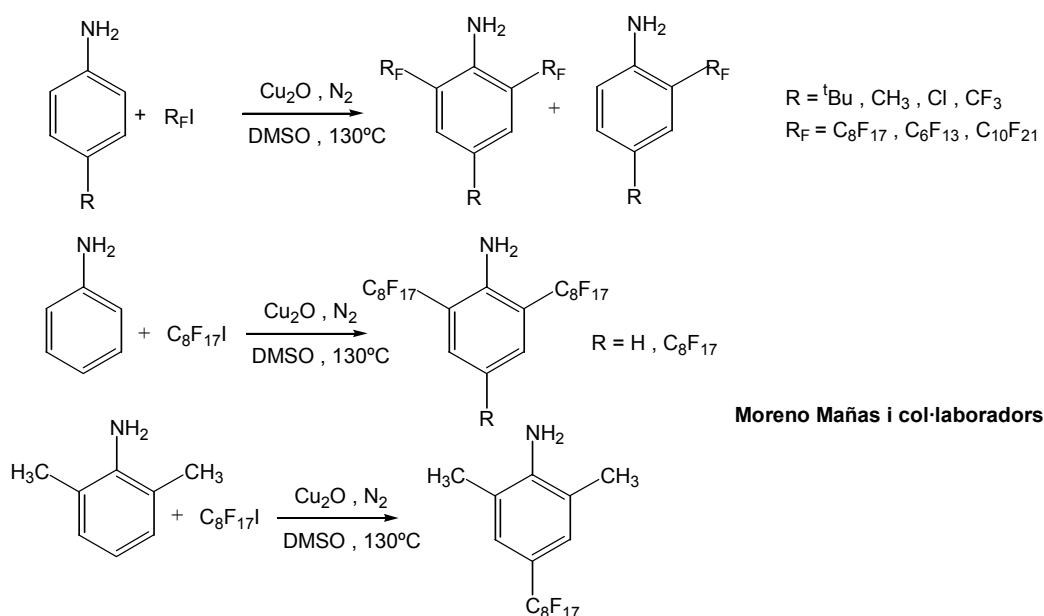


Esquema 14. Mecanisme proposat per la perfluoroalquilació de benzens funcionalitzats en presència de Cu.

³⁵ Fuchikami, T.; Ojima, I. *J. Fluorine Chem.* **1983**, *22*, 541-556.

Dins del nostre grup d'investigació es va posar a punt un nou mètode de perfluoroalquilació directa d'arilamines amb iodurs de perfluoroalquil en presència d'òxid de coure(I).³⁶ Aquest objectiu no estava previst a priori, sinó que va sorgir mentre s'intentava sintetitzar catalitzadors de Pd solubles en fase fluorada.^{36a} Encara que els detalls mecanístics són encara desconeguts, l'òxid de coure(I) actua com a promotor i base per neutralitzar el iodur d'hidrogen.

La reacció d'anilines *para*-substituïdes amb iodurs de perfluoroalquil en presència d'òxid de coure(I) en DMSO a 130°C permet introduir de manera eficient cadenes perfluorades en ambdues posicions *orto*. Alguns dels resultats obtinguts es representen en l'**esquema 15**.

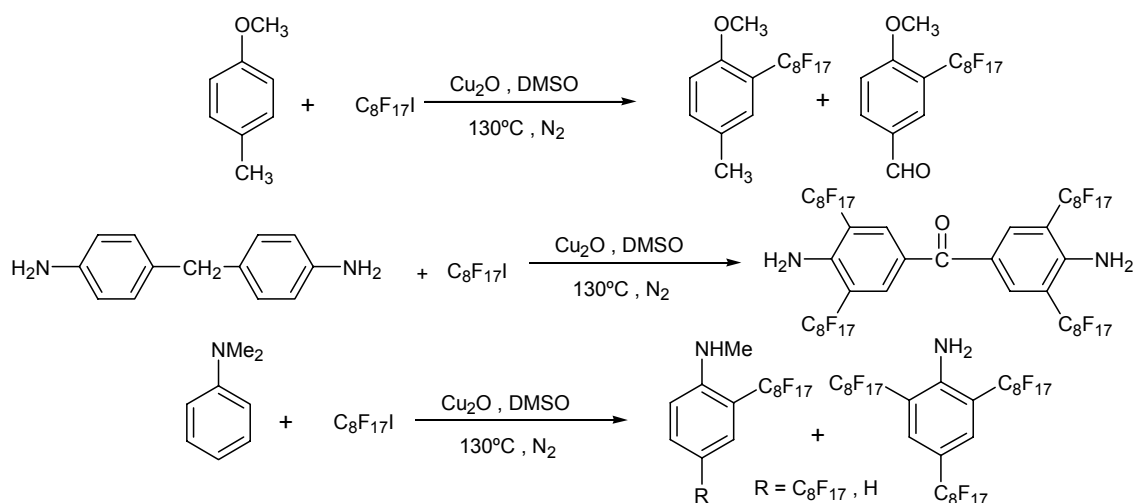


Esquema 15. Perfluoroalquilació directa d'anilines.

En aquesta reacció cal destacar que els substituents electro-donadors l'afavoreixen. El fet que les posicions *orto* siguin més actives que les *para*, mecanísticament pot suggerir que la introducció de la cadena R_F vagi a través d'una coordinació N-Cu-R_F. Per un altre cantó, s'ha observat que l'ordre d'addició dels reactius és important perquè no es formin derivats azoics (Ar-N=N-Ar). Això s'evita addicionant l'anilina a la barreja de I-R_F i Cu₂O. El DMSO és el millor dels dissolvents provats (DMSO; DMF, cloroform, etanol i toluè).

³⁶ a) Silvia Villarroya, *Tesi doctoral*, **2002**. b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Synlett*, **1999**, 1996-1998.

Tot i els notables resultats, aquest nou mètode presenta limitacions en l'aplicació a fenols, anisoles i 4,4'-metilendianilines donant problemes d'oxidacions a les posicions benzíliques. En el cas de les *N,N*-dimetilanielines es produeix desmetilació del nitrogen (**esquema 16**). Tampoc és possible controlar el nombre de cadenes que s'incorporen, de manera que el nostre mètode és vàlid si es vol introduir el màxim de grups R_F.



Esquema 16. Limitacions en el nou mètode de perfluoroalquilació.

I.2.- OBJECTIVES

With the precedents before presented and with the aim to improve our group's method of direct perfluoroalkylation, the objectives in this chapter were:

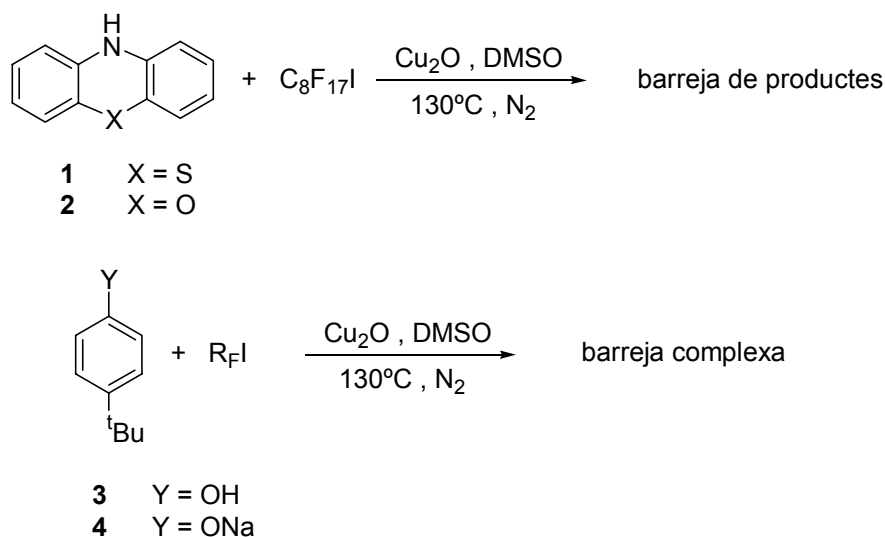
1. To extend the methodology of perfluoroalkylation of aromatic compounds, in the presence of copper(I) oxide, to heterocycles (phenothiazine, **1**, phenoxazine, **2**) and phenol derivatives (4-*tert*-butylphenol, **3** and its sodium salt, **4**).
2. To test other promoters, based in copper(I) soluble complexes, and other metal oxides (silver(I) and lead (II) oxides) for the direct perfluoroalkylation of anilines.

I.3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

I.3.1. Intents de perfluoroalquilació de compostos aromàtics mediatos per òxid de coure(I).

Per tal de poder estendre el nou mètode de perfluoroalquilació d'anilines amb òxid de coure(I) com a promotor a altres compostos aromàtics i fer-ne un mètode general, es va assajar la perfluoroalquilació d'heterocicles aromàtics, fenols i fenolats. Silvia Villarroya³⁷ no havia tingut gaire bons resultats a l'intentar perfluoroalquilar anisoles.

Es van utilitzar condicions de reacció similars a les descrites pel nostre grup de recerca.³⁸ Els experiments es van dur a terme en DMSO a 130°C en presència de Cu₂O i iodur de perfluorooctil, addicionant, sota agitació, el substrat dissolt en DMSO sobre una suspensió, escalfada i sota corrent de nitrogen, d'òxid de coure(I) i iodur de perfluorooctil en DMSO. En el cas dels heterocicles, es va utilitzar la fenotiazina **1** i la fenoxazina **2** (**esquema 17**, exp. 1 i 2, **taula 1**). Amb la fenotiazina es va obtenir una mescla complexa on es van detectar per CG/EM el producte de partida i un altre de monoperfluoroalquilació. La perfluoroalquilació de la fenoxazina **2** no va donar pas millors resultats. Amb més hores de reacció el producte de partida va desaparèixer



Esquema 17. Perfluoroalquilació d'heterocicles i fenols amb iodur de perfluoroalquil en presència d'òxid de coure(I).

³⁷ Villarroya, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**, p. 87-89.

³⁸ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, *Synlett* **1999**, 12, 1996-1998.

però el cru resultant era una mescla complexa, la qual es va abandonar degut a la dificultat d'interpretació dels espectres.

En els experiments amb els fenols es va utilitzar el 4-*tert*-butilfenol **3** (esquema **17**, exp. 3, **taula 1**). També s'obtenia una mescla complexa de productes on encara quedava producte de partida sense reaccionar. A continuació es va assajar la seva sal sòdica, preparada en el nostre laboratori (94% de rdt). El 4-*tert*-butilfenolat de sodi **4** es va fer reaccionar amb iodur de perfluorobutil perquè en aquell moment no es disposava del iodur de perfluooctil. Això va fer canviar les condicions de reacció. Es va fer un primer intent a 90°C i en tub tancat, però després de 64 hores encara quedava molt producte de partida. Es va repetir l'experiment a més temperatura (exp. 4, **taula 1**), 120°C, i al cap de 41 hores es va obtenir una mescla del producte de partida i el producte de monoperfluoroalquilació amb una relació de 1:2 a ¹H-RMN, malgrat l'elevat excés de iodur de perfluorobutil emprat.

Taula 1. Resum dels assaigs de la perfluoroalquilació d'heterocicles i fenols.

| Exp. | Substrat (mmol) | R _{Fl} (mmol) | Cu ₂ O (mmol) | M substrat ^a (mol/l) | t (h) | Resultats |
|------|-----------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------|---|
| 1 | 1 (1.56) | 12.53 ^b | 5.35 | 0.104 | 24 | 1 + mono-perfluoroalquilació de 1 |
| 2 | 2 (1.70) | 12.77 ^b | 4.95 | 0.113 | 43 | barreja complexa |
| 3 | 3 (0.76) | 1.41 ^b | 1.99 | 0.152 | 20 | barreja complexa |
| 4 | 4 (2.04) | 12.79 ^c | 5.21 | 0.204 | 41 | 4 + mono-perfluoroalquilació de 4 |

^a M és la concentració de substrat dins del baló de reacció.

^b utilitzant C₈F₁₇I en DMSO a 130°C.

^c utilitzant C₄F₉I en DMSO dins tub tancat a 120°C.

En no obtenir reaccions netes, amb productes de mono o poliperfluoroalquilació amb rendiments bons, es va abandonar de moment l'ús de Cu₂O per aquest tipus de substrats.

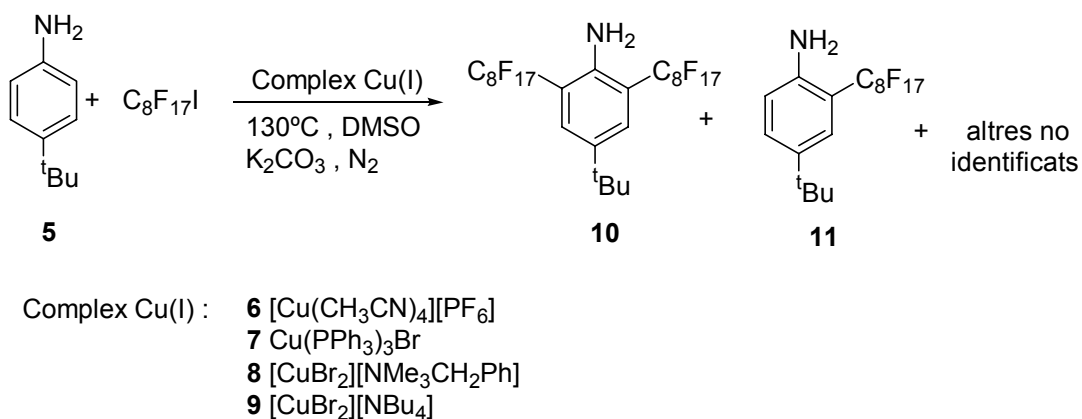
I.3.2. Intents de perfluoroalquilació d'anilines en presència d'altres promotors.

I.3.2.1. Complexos de Cu(I).

Davant el fet de que l'òxid de coure(I) només funcionava bé amb anilines es va decidir canviar d'estratègia per poder estendre el mètode de perfluoroalquilació a altres compostos. Ens vam proposar estudiar altres complexos de Cu(I) com a possibles promotors d'aquest tipus de reacció. Es van assajar diferents complexos de coure(I) solubles en dissolvents orgànics per evitar així un dels problemes que presenta l'òxid de coure(I), la seva insolubilitat.

De tota manera, i per tal de poder comparar l'activitat d'aquests complexos amb la del Cu₂O es varen fer els assaigs amb anilines.

Concretament es va assajar la reacció entre la *p-tert*-butilanilina, **5**, i el iodur de perfluorooctil en presència dels complexos de Cu(I) **6**, **7**, **8** i **9** (esquema 18, taula 2). Totes les reaccions es van fer en DMSO a 130°C i en presència de carbonat potàssic, addicionant, sota agitació, **5** dissolt en DMSO sobre una dissolució del complex de coure, escalfada i sota una corrent de nitrogen, en DMSO en presència de carbonat potàssic i iodur de perfluorooctil.



Esquema 18. Assaig de perfluoroalquilació de la *p-tert*-butilanilina, **5**, amb diferents compostos solubles de Cu(I).

Per preparar l'hexafluorofosfat de *tetrakis*(acetonitril)coure(I), **6**, es va fer reaccionar Cu₂O i HPF₆ en acetonitril segons el procediment de Kubas³⁹ (30% de rdt). El bromur de *tris*(trifenilfosfina)coure(I), **7**, va ser preparat a partir de CuBr₂ i trifenilfosfina⁴⁰ (91% de rdt). El dibromocuprat de benziltrimetilamoni, **8**, s'havia

³⁹ Kubas, G.J. *Inorganic Synthesis* **1979**, 90-92.

⁴⁰ Gujadhur, D.; Venkataraman, D.; Kintigh, J.T. *Tetrahedron Lett* **2001**, 42, 4791.

obtingut anteriorment al nostre grup de recerca a partir de sulfat de coure(II) pentahidratat i bromur de benziltrimetilamoni amb sulfit sòdic com reductor.⁴¹ El dibromocuprat de tetrabutilamoni, **9**, s'havia sintetitzat a partir de CuBr·SMe₂ i bromur de tetrabutilamoni en etanol i en presència de petites quantitats de sulfur de metil.⁴²

Els resultats no van ser, tampoc, gaire esperançadors i es resumeixen a la **taula 2**. Aquí es va afegir una base (K₂CO₃, 3 eq.). En el cas d'emprar Cu₂O no era necessària perquè el mateix òxid actuava també de base. En tots els casos es va observar la formació de barreja de producte de dialquilació, el producte de monoalquilació i altres productes que no es van poder identificar per les tècniques espectroscòpiques convencionals, ja que va ser impossible el seu aïllament. Aquestes barreges eren difícils de separar i no es va creure oportú esmenar temps en fer-ho, atès que els resultats eren pitjors que els obtinguts amb Cu₂O amb el mateix substrat.

Taula 2. Assajos de perfluoroalquilació de la *p*-*tert*-butilanilina **5** en presència de diversos complexos de Cu(I).

| Exp | Complex | 5 (mmol) | C ₈ F ₁₇ I (mmol) | [Cu] (mmol) | M de 5 (mol/l) | t (h) | Resultats (% àrees a CG) |
|-----|----------|--------------------|--|----------------|--------------------------|----------|--|
| 1 | 6 | 3.3 | 16.7 | 3.3 | 0.220 | 60 | 10 (27) + 11 (47)+ ¿?(26) |
| 2 | 7 | 1.8 | 10.0 | 2.0 | 0.120 | 22 | 10 (13) + 11 (87) |
| 3 | 8 | 1.7 | 8.8 | 1.8 | 0.113 | 72 | 10 (64) + 11 (27)+ ¿?(9) |
| 4 | 9 | 0.67 | 3.4 | 0.67 | 0.134 | 24 | 10 (?) + 11 (?)+ ¿?(?) ^a |

Totes les reaccions es porten a terme en DMSO a 130°C sota corrent de nitrogen i en presència de 3 equivalents de K₂CO₃, seguint el procediment experimental de les perfluoroalquilacions amb òxid de coure(I).

^a Cru de reacció complex del que no es pot determinar el % d'àrea cromatogràfica.

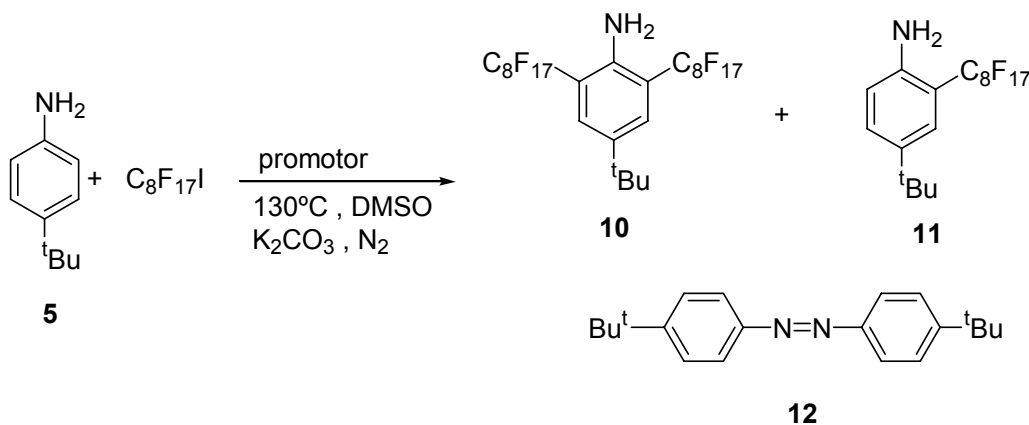
⁴¹ Sebastián, R.M. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, **1997**.

⁴² Bowmarker, G.A.; Brockliss, L.D.; Whiting, R. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 29

En resum, es pot afirmar que de totes les espècies de Cu(I) assajades l'òxid de coure(I) és el millor promotor per la perfluoroalquilació de compostos aromàtics, si més no d'anilines.

I.3.2.2. Altres òxids de metalls.

Posats a canviar el tipus de promotor es va pensar en òxids de metalls on el iodur del metall fos insoluble, sent la precipitació d'aquest la *driving force* de la reacció. Així es van assajar l'òxid de plata(I) i l'òxid de plom(II) per tal de perfluoroalquilar l'anilina **5** (**esquema 19**). Una vegada més, abans d'estendre el seu ús a altres substrats aromàtics, es va decidir fer els primers assaigs amb anilines per tal de comparar els resultats amb els obtinguts amb Cu₂O.



Esquema 19. Intent de perfluoroalquilació de **5** amb altres promotors.

Es va fer un intent inicial de perfluoroalquilar **5** amb C₈F₁₇I i amb Ag₂O en DMSO a 130°C en presència de K₂CO₃ i es va obtenir el producte dialquilat **10** amb un 30% de rendiment de producte aïllat. Tot seguit es van fer una sèrie d'experiments (**taula 3**) per tal d'optimitzar la reacció.

Es va voler estudiar l'efecte de la temperatura, el del dissolvent i de la base. Per això es van muntar tres reaccions en paral·lel amb un gradient de temperatura, variant a cada una només un dels paràmetres respecte l'intent inicial. En l'exp. 1, **taula 3**, es van deixar tots el paràmetres iguals excepte la temperatura. Es seguia la reacció per CG i si el factor de conversió no era l'esperat (en relació a l'intent inicial) es pujava la temperatura. En l'exp. 2, **taula 3**, no es va afegir base i en l'exp. 3, **taula 3**, es va canviar el dissolvent habitual per etanol. D'aquest primer estudi es va concloure que per la reacció era necessària la presència de base, que el DMSO era la millor elecció i que es requerien temperatures altes.

Tot seguit, amb els anteriors paràmetres fixats, es va passar a intentar optimitzar les quantitats de reactius. Els experiments (exp. 4-10, **taula 3**) es realitzaven en paral·lel de tres en tres, variant només un paràmetre en cada un, seguint les reaccions per CG i addicionant més reactiu si la reacció no avançava.

Taula 3. Assajos d'optimització de la perfluoroalquilació de **5** amb Ag₂O.

| Exp. | C ₈ F ₁₇ I (mmol) | Ag ₂ O (mmol) | K ₂ CO ₃ (mmol) | Dte | t (h) | T ^a (°C) | Resultat (relació a ¹ H-RMN) |
|------|--|-----------------------------|--|------|----------|---------------------|--|
| 1 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | DMSO | 21 | 70-100 | 10 (64% rdt) |
| 2 | 3.0 | 2.0 | --- | DMSO | 21 | 70-100 | 12 |
| 3 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | EtOH | 21 | 70-100 | 5 (1) + 12 (7) |
| 4 | 1.2+0.6 | 2.0 | 1.8 | DMSO | 5 | 110 | 12 |
| 5 | 3.3 | 0.8+0.6 | 2.0 | DMSO | 5 | 110 | 5 (1) + 11 (1) + 12 (3) |
| 6 | 3.3 | 2.0 | 0.7+0.6 | DMSO | 5 | 110 | 12 |
| 7 | 1.5+1.5 | 2.0 | 2.0 | DMSO | 5 | 130 | 12 |
| 8 | 2.8 | 1.6 | 1.8 | DMSO | 5 | 130 | 12 (1) + 5 (4) |
| 9 | 3.0 | 2.0 | 0.6 | DMSO | 5 | 130 | 12 |
| 10 | 3.1 | 3.4 | 3.2 | DMSO | 5 | 110 | 10 |

Totes les reaccions es van dur a terme amb 0.6 mmol de **5** amb una concentració de 0.086 mol/l i protegides de la llum, seguint el procediment experimental de l'intent inicial (descripció experimental a l'apartat I.5.3.7.).

No es va poder rebaixar la quantitat de reactius respecte a les de l'exp. 3 de la **taula 3**. Si la relació molar de **5**/ C₈F₁₇I/ Ag₂O/ K₂CO₃ no era de 1.0/ 5.0/ 3.0/ 3.0 s'obtenia el producte de monoalquilació **11** i/o el derivat azo **12**.

Tot i que el iodur de plata és molt insoluble, el Ag₂O no va resultar millor promotor per la reacció aquí estudiada. A més, degut al seu caràcter oxidant, si les condicions no eren les adequades s'obtenien els productes d'oxidació **12**.

Com que l'òxid de plom(II) és menys oxidant i el iodur de plom(II) també és insoluble, es va seguir el mateix protocol per assajar les diferents condicions de reacció. Els resultats estan resumits en la **taula 4**.

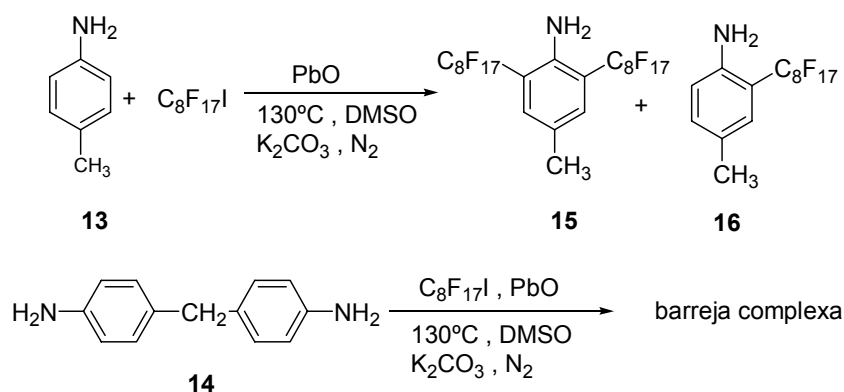
Taula 4. Assajos d'optimització de la perfluoroalquilació de **5** amb PbO.

| Exp. | C ₈ F ₁₇ I (mmol) | PbO (mmol) | K ₂ CO ₃ (mmol) | t (h) | T ^a (°C) | Resultat (relació a ¹ H-RMN) |
|------|--|---------------|--|----------|------------------------|--|
| 1 | 2.8 | 2.2 | 1.8 | 7 | 110 | 5 (1.6) + 10 (1) + 11 (7.2) |
| 2 | 2.7 | 1.9 | --- | 5 | 110 | 5 |
| 3 | 1.7+1.1 | 1.8 | 2.1 | 7 | 110 | 10 (1) + 11 (2.3) |
| 5 | 3.0 | 1.8 | 0.8+0.6 | 7 | 110 | 5 (1) + 11 (8) |
| 6 | 2.4+0.6 | 1.8 | 1.8 | 32 | 130 | 11 |
| 7 | 2.4+0.6 | 1.2 | 1.8 | 32 | 130 | 11 |
| 8 | 2.4+0.6 | 1.8 | 1.2 | 32 | 130 | 11 |

Totes les reaccions es van dur a terme amb 0.6 mmol de **5** en DMSO amb una concentració de 0.086 mol/l i protegides de la llum, seguint el procediment experimental de les perfluoroalquilacions amb òxid de coure(I).

Tal com s'observa a l'exp. 2 de la **taula 4** la presència de base és necessària perquè es doni la reacció d'alquilació. També cal dir que l'òxid de plom(II) és menys actiu perquè el producte dialquilat no apareix o és minoritari en les barrejaes de reacció (exp. 1 i 3, **taula 4**), però sembla que hem solucionat el problema de l'oxidació i ja no s'observa el derivat azo **12**. Tot i que s'ha aconseguit rebaixar una mica la quantitat de iodur de perfluorocetil fins a una relació de reactius de **5**/ C₈F₁₇I/ Ag₂O/ K₂CO₃: 1.0/ 4.0/ 3.0/ 3.0, el PbO tampoc és millor promotor que el Cu₂O. Amb quantitats considerables de C₈F₁₇I només s'arriba a la monoperfluoroalquilació.

Davant d'aquests resultats, es va pensar d'assajar aquest promotor en substrats on Silvia Villarroya havia tingut problemes d'oxidacions de posicions benzíliques, com la *p*-toluidina, **13**, i la 4,4'-metilendianilina, **14**, (**esquema 20**). Encara que no fos tant actiu era més selectiu cap al producte monoalquilat.



Esquema 20. Perfluoroalquilació promoguda per PbO de substrats amb posicions benzíliques.

Es van realitzar diferents experiments per poder comparar els resultats de Ag_2O i PbO (**taula 5**). S'observa que utilitzant l'òxid de plata es produeixen oxidacions de les posicions benzíliques, el senyal de metil desapareix a $^1\text{H-RMN}$ en el cas de **13** (exp.1, **taula 5**) i apareix senyal de carbonil a IR del cru de reacció del substrat **14** (exp. 2, **taula 5**).

Taula 5. Assajos de perfluoroalquilacions de **13** i **14** amb Ag_2O i PbO.

| Exp | Substrat (mmol) | Promotor (mmol) | $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ (mmol) | K_2CO_3 (mmol) | T^a ($^\circ\text{C}$) | t(h) | Resultat (relació a $^1\text{H-RMN}$) |
|----------------|-----------------|-----------------------------|--|--------------------------------|----------------------------|------|---|
| 1 ^a | 13 (0.5) | Ag_2O (1.5) | 2.0 | 1.6 | 120 | 12 | mescla complexa no s'observa CH_3 |
| 2 ^a | 14 (0.5) | Ag_2O (1.5) | 4.0 | 1.5 | 120 | 12 | mescla complexa ν (C=O) a IR |
| 3 ^a | 13 (0.5) | PbO (1.7) | 2.3 | 1.5 | 130 | 25 | 15 (1) + 16 (2) |
| 4 ^a | 14 (0.5) | PbO (1.6) | 4.3 | 1.8 | 130 | 25 | mescla complexa |
| 5 ^b | 13 (6.4) | PbO (17.9) | 23.9 | 17.2 | 130 | 38 | 15 (1) + 16 (1.3) |
| 6 ^b | 14 (6.1) | PbO (17.9) | 48.1 | 17.7 | 130 | 38 | mescla complexa |

Totes les reaccions es van dur a terme en DMSO en les condicions especificades i seguint la descripció experimental de les perfluoroalquilacions amb òxid de coure(I).

^a La concentració del substrat és 0.1 M i l'agitació és magnètica.

^b La concentració del substrat és 0.3 M i l'agitació és mecànica.

En utilitzar òxid de plom(II) (exp. 3-6, **taula 5**) el problema de les oxidacions benzíliques no apareix. Malgrat tot, el cru de reacció obtingut pel substrat **14** és complex, una anàlisi de CG-EM en l'exp. 6 de la **taula 5** permet detectar producte de monoalquilació a la mescla. En el cas de la *p*-toluïdina, **13**, s'obtenen barreja de producte de di i monoalquilació **15** i **16** respectivament (exp. 3 i 5, **taula 5**).

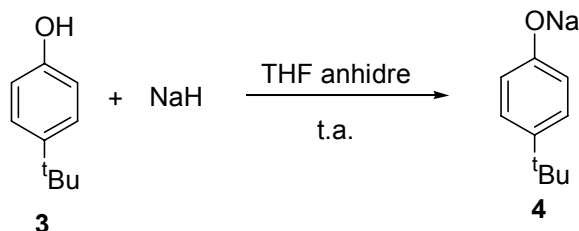
No s'han trobat de moment, doncs, condicions de reacció adients que permetin tenir crus de reacció nets i amb rendiments sintèticament útils per la perfluoroalquilació d'anilines amb PbO i Ag₂O.

I.4.- SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. It has not been possible to introduce perfluoroalkyl chains in heterocycles **1** and **2**, phenol **3** and its salt **4**, through the direct aromatic hydrogen substitution, promoted by copper(I) oxide, in a clean and synthetic useful way.
2. Copper(I) complexes **6**, **7**, **8** and **9** promote perfluoroalkylation of anilines perfluoroalkylation. Yields and conversions were worse than those obtained with copper(I) oxide.
3. Silver(I) and lead(II) oxides are useful as a promoters of aniline **5** perfluoroalkylation with perfluorooctyl iodide in DMSO at 110°C and 130°C, respectively, in the presence of potassium carbonate as a base. Optimization of experimental conditions was not possible.
4. In the perfluoroalkylation reaction of **13** and **14** promoted by silver(I) oxide, products of overoxidation were formed. The reactions promoted by lead(II) oxide didn't present this problem.

I.5.- DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

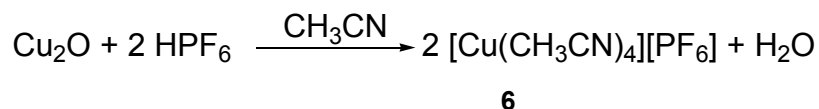
I.5.1. Preparació del 4-*tert*-butilfenolat de sodi, **4**



Sobre una suspensió d'hidrur sòdic, dispers en oli mineral al 60%, (1.365 g, 34 mmol) en THF anhidre (20 mL) s'addiciona, sota agitació i atmosfera de nitrogen, una dissolució de 4-*tert*-butilfenol, **3** (5.019 g, 33 mmol) en THF anhidre (40 mL) durant 90 min. Després de 18 h. a temperatura ambient es filtra el precipitat format, obtenint així un sòlid blanc **4** (5.416 g, 34.5 mmol, 94% rdt). **C₁₀H₁₃NaO**. **Mm**: 172.22 g/mol. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3587, 3385, 2960, 1682, 1615, 1508, 1278, 1184, 838. **¹H-RMN (250 MHz, CD₃OD) δ (ppm)**: 1.27 (s, 9H, ^tBu), 6.61 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H arom.), 7.07 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H arom.).

I.5.2. Preparació de complexos de coure(I)

I.5.2.1. Preparació de l' hexafluorofosfat de tetrakis(acetonitril)coure(I), **6**⁴³

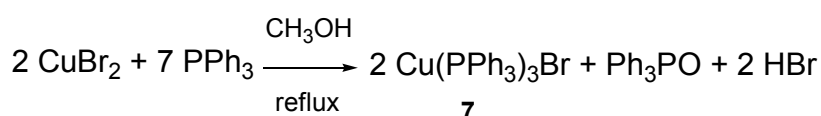


A una suspensió agitada d'òxid de coure(I) (4.007 g, 10.76 mmol) en acetonitril (80 mL) s'afegeix àcid hexafluorofosfòric (10 mL, 113 mmol), en porcions de 2 mL. Es deixa reaccionar 3 min. a temperatura ambient. La reacció és exotèrmica i tot seguit es filtra la dissolució en calent per treure petites quantitats d'un sòlid negre insoluble (si alguns cristalls blancs de **6** cristal·litzen abans de la filtració es renten amb la mínima quantitat d'acetonitril). S'afegeix el mateix volum d'éter dietílic al filtrat blau i es manté a 0°C durant tota la nit. El sòlid format es filtra, es renta amb éter, i immediatament es

⁴³ Kubas, G.J. *Inorg. Synth.*, **1979**, 90-92.

redissolt en acetonitril (100 mL). Una petita quantitat d'un sòlid blau (possiblement espècies de Cu^{2+}) queden sense solubilitzar i s'eliminen per filtració. Al filtrat, encara amb coloració blava, s'hi afegeix més éter dietílic (100 mL) i es manté durant una altra nit a 0°C . Es filtra el complex precipitat, es renta amb éter i s'obté un sòlid blanc **6** (5.78 g, 15.52 mmol, 30% rdt) que es guarda sota atm. inert. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$. **Mm**: 372.508 g/mol. **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: 2359 (-CN), 1635, 1418, 1085, 1027, 833, 739, 560, 483.

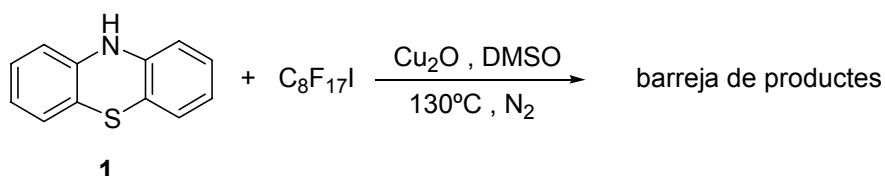
I.5.2.2. Preparació del bromur de tris(trifenilfosfina)coure(I), **7**



S'afegeix, lentament i sota agitació, trifenilfosfina (6.007 g, 22.9 mmol) a 100 mL de metanol a reflux. Després s'afegeix bromur de coure(II) (1.282 g, 5.74 mmol) a la dissolució i es deixa la mescla 10 min. a reflux. La mescla es filtra un cop refredada i el residu blanc es renta varies vegades amb etanol i després amb éter dietílic. S'obté un sòlid blanc **7** (4.845 g, 5.21 mmol, 91% rdt). $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{BrCuP}_3$. **Mm**: 929.5 g/mol. **Pf**: 168-169°C (Lit.⁴⁴: 164°C). **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: 3046 ($=\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$), 1480, 1435, 1087, 745, 692, 508.

I.5.3. Preparació de compostos perfluoroalquilats

I.5.3.1. Intent de perfluoroalquilació de la fenotiazina, **1**

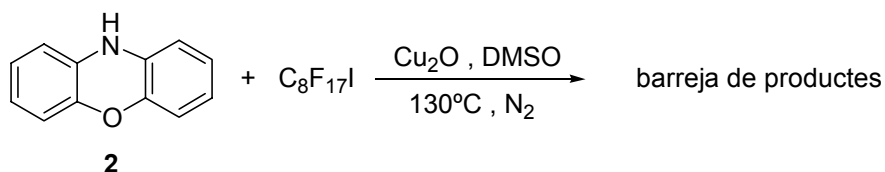


S'escalfa a 130°C una suspensió d'òxid de coure(I) (0.788 g, 5.3 mmol) en DMSO (10 mL). S'hi addiciona, sota agitació i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (6.84 g, 12.5 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20

⁴⁴ Gujadhur, D.; Venkataraman, D.; Kintigh, J.T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791.

min. S'addiciona lentament fenotiazina, **1** (0.311 g, 1.56 mmol) dissolta en 5 mL de DMSO. Es deixa reaccionar a 130°C durant 24 h. Després de refredar s'afegeix acetat d'etil a la mescla de reacció per digerir el sòlid. Es filtra i el filtrat s'extreu amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un residu oliós. De l'estudi del residu per CG-EM es pot observar producte de partida i un producte de monopfluoroalquilació. L'espectre de ¹H-RMN del cru de reacció és complex.

I.5.3.2. Intent de perfluoroalquilació de la fenoxazina, **2**



Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat I.5.3.1. però amb les següents condicions específiques:

Òxid de coure(I): 0.708 g, 5.0 mmol.

Iodur de perfluorooctil: 6.97 g, 12.8 mmol.

Fenoxazina, **2**: 0.312 g, 1.7 mmol.

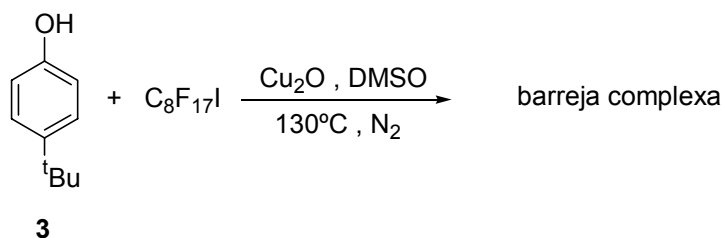
DMSO: 15 mL (10 + 5 mL per solubilitzar el substrat)

Temps de reacció: 43 hores.

Temperatura de reacció: 130°C.

S'obté un residu oliós que es cromatografia sobre gel de sílice (230-400 mesh) amb hexà:acetat d'etil (9.5:0.5) com eluent, però que per ¹H-RMN s'atribueix a una barreja complexa.

I.5.3.3. Intent de perfluoroalquilació del 4-*tert*-butilfenol, **3**



Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat I.5.3.1. però amb les següents condicions específiques:

Òxid de coure(I): 0.285 g, 2.0 mmol.

Iodur de perfluorooctil: 0.769 g, 1.4 mmol.

4-*tert*-butilfenol, **3**: 0.115 g, 0.8 mmol.

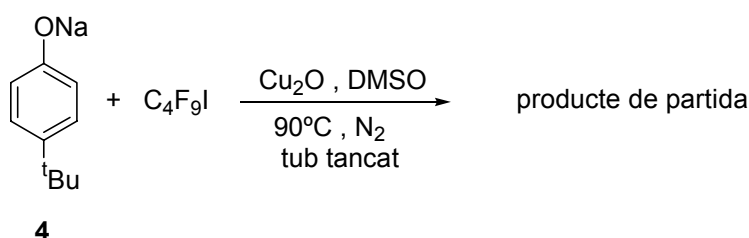
DMSO: 5 mL (4 + 1 mL per solubilitzar el substrat)

Temps de reacció: 43 hores.

Temperatura de reacció: 130°C.

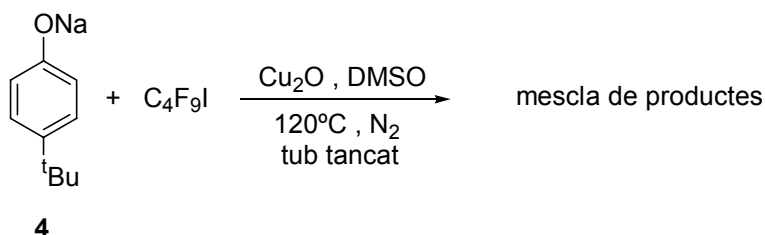
S'obté un residu oliós que per ¹H-RMN s'atribueix a una barreja complexa quedant encara producte de partida.

I.4.3.4. Intent de perfluoroalquilació del 4-*tert*-butilfenolat de sodi, **4**, a 90°C



Dins d'un reactor tancat es degasa DMSO (8 mL), s'afegeix òxid de coure(I) (0.730 g, 5.1 mmol), iodur de perfluorobutil (1.5 mL, 2.010 g/mL, 8.7 mmol) i el 4-*tert*-butilfenolat de sodi, **4** (0.321 g, 1.86 mmol) dissolt en DMSO (2 mL). Es fan totes les addicions seguides i a temperatura ambient. S'escalfa la mescla a 90°C durant 64 hores. El cru es reparteix entre acetat d'etil i àcid clorhídric al 10%. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent recuperant 132 mg del 4-*tert*-butilfenol, **3**.

I.5.3.5. Intent de perfluoroalquilació del 4-*tert*-butilfenolat de sodi, **4**, a 120°C

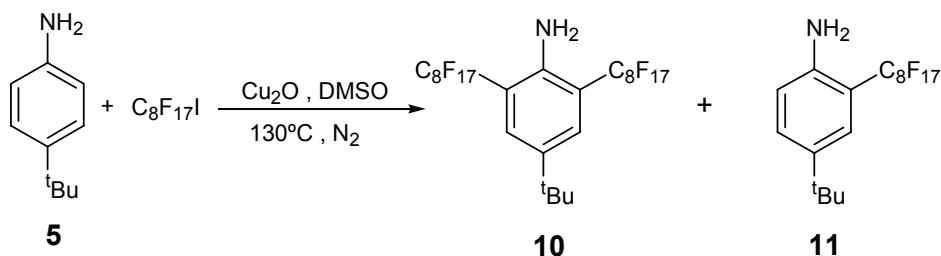


Dins d'un reactor tancat es degasa DMSO (10 mL) i s'afegeix òxid de coure (0.745 g, 5.2 mmol). Després de tornar a degasar el sistema s'introdueix iodur de perfluorobutil (1.5 mL, 2.010 g/mL, 8.7 mmol) i la mescla s'escalfa a 100°C. A continuació s'afegeix el 4-*tert*-butilfenolat de sodi, **4** (0.351 g, 2.0 mmol) i s'escalfa la mescla de reacció a 120°C durant 41 hores. El cru es reparteix entre acetat d'etil i àcid clorhídric al 10%. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el

dissolvent, obtenint un cru negre, l'estudi del qual per $^1\text{H-RMN}$ ens revela una mescla del fenol **3** i el producte de monoalquilació en relació 1:2.

I.5.3.6. Intent de perfluoroalquilació de la 4-*tert*-butilanilina, **5**, en presència de diversos complexos de coure(I)

I.5.3.6.1. En presència d'òxid de coure(I)



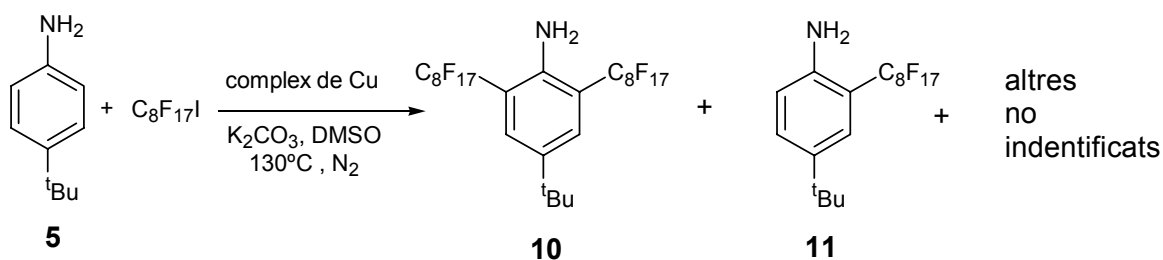
S'escalfa a 130°C una suspensió d'òxid de coure(I) (1.798 g, 12.2 mmol) en DMSO (15 mL). S'hi addiciona, sota agitació i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (4.897 g, 9.0 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20 min. S'addiciona lentament 4-*tert*-butilanilina, **5** (0.57 mL, 0.937 g/mL, 4.1 mmol). Es deixa reaccionar a 130°C durant 24 h. Tot seguit es filtra el cru i es reparteix entre acetat d'etil i aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent obtenint un residu oliós que conté el producte dialquilat **10** i monoalquilat **11** amb una relació 75:25 ($^1\text{H-RMN}$).

4-*tert*-butil-2,6-bis(perfluorooctil)anilina, **10**

C₂₆H₁₃F₃₄N. Mm: 958.3 g/mol. $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.28 (s, 9H ^tBu), 4.78 (s, 2H amina), 7.51 (s, 2H arom.).

4-*tert*-butil-2-perfluorooctilanilina, **11**

C₁₈H₁₄F₁₇N. Mm: 567 g/mol. $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.28 (s, 9H ^tBu), 4.10 (s, 2H amina), 6.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H arom.), 7.26 (s, 1H arom.), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H arom.).

I.5.3.6.2. En presència de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$, **6**

S'escalfa a 130°C una suspensió d' hexafluorofosfat tetrakis(acetonitril)coure(I), **6** (1.241 g, 3.33 mmol) i carbonat potàssic (1.38 g, 10 mmol) en DMSO (15 mL) desgasant el sistema. S'hi addiciona, sota agitació i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (4.796 g, 8.77 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20 min. S'addiciona lentament 4-*tert*-butilanilina, **5** (0.47 mL, 0.937 g/mL, 3.35 mmol). Es deixa reaccionar a 130°C durant 60 hores. Després de refredar s'afegeix acetat d'etil a la mescla de reacció per digerir el sòlid. Es filtra i el filtrat es renta amb aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic ahidre i s'evapora el dissolvent, obtenint un residu oliós que conté el producte dialquilat **10**, el monoalquilat **11** i un tercer producte no identificat amb relacions 27:47:26 (relacions entre àrees cromatogràfiques).

I.5.3.6.3. En presència de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$, **7**

Es segueix el mateix procediment experimental de l'apartat I.5.3.6.2. amb les següents condicions específiques:

Bromur de tris(trifenilfosfina)coure(I), **7** : 1.871 g, 2.01 mmol.

Carbonat potàssic: 0.84 g, 6.1 mmol.

Iodur de perfluorooctil: 5.456 g, 10 mmol.

4-*tert*-butilanilina, **5**: 0.28 mL, 0.937 g/mL, 1.76 mmol.

DMSO: 15 mL.

Temperatura de reacció: 130°C.

Temps de reacció: 22 hores.

El cru de reacció un cop digerit amb acetat d'etil es filtra i el filtrat es renta amb aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic ahidre i s'evapora el dissolvent, obtenint un residu oliós que conté el producte dialquilat **10**, el monoalquilat **11** amb relacions 13:87 (relacions entre àrees cromatogràfiques).

I.5.3.6.4. En presència de [CuBr₂][NMe₃CH₂Ph], **8**

Es segueix el mateix procediment experimental de l'apartat I.5.3.6.2. amb les següents condicions específiques:

Dibromocuprat de benziltrimetilamoni, **8** : 660 mg, 1.77 mmol.

Carbonat potàssic: 719 mg, 5.21 mmol.

Iodur de perfluorooctil: 4.796 g, 8.77 mmol.

4-*tert*-butilanilina, **5**: 0.26 mL, 0.937 g/mL, 1.86 mmol.

DMSO: 15 mL.

Temperatura de reacció: 130°C.

Temps de reacció: 72 hores.

El cru de reacció un cop digerit amb acetat d'etil es filtra i filtrat es renta amb aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu oliós obtingut de la fase orgànica es cromatografia sobre gel de sílice (230-400 mesh) amb hexà com eluent obtenint 53 mg del producte dialquilat **10**, i 300 mg d'una mescla que conté el producte monoalquilat **11** i un altre desconegut amb relacions 54:46 (relació a ¹H-RMN).

I.5.3.6.5. En presència de [CuBr₂][NBu₄], **9**

Es segueix el mateix procediment experimental de l'apartat I.5.3.6.2. amb les següents condicions específiques:

dibromocuprat de tetrabutilamoni, **9**: 311 mg, 0.67 mmol.

Carbonat potàssic: 277 mg, 2.1 mmol.

Iodur de perfluorooctil: 1.86 g, 3.4 mmol.

4-*tert*-butilanilina, **5**: 94 µL, 0.937 g/mL, 0.67 mmol.

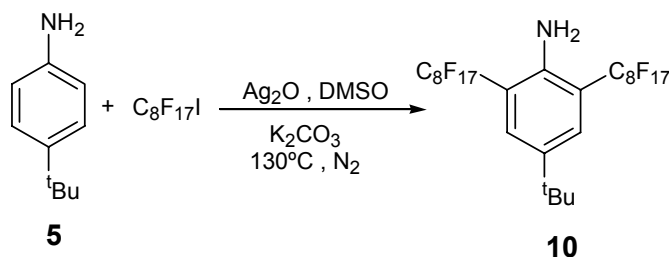
DMSO: 15 mL.

Temperatura de reacció: 130°C.

Temps de reacció: 24 hores.

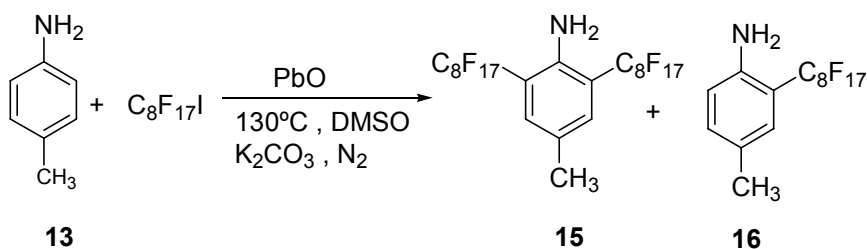
El cru de reacció un cop digerit amb acetat d'etil es filtra i el filtrat es renta amb aigua i posteriorment amb perfluorooctà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent obtenint un residu oliós que conté el producte monoalquilat **11** i un altre de desconegut amb relació 48:52 (relacions entre àrees cromatogràfiques). De la fase fluorada s'evapora el dissolvent i s'obté un residu que conté el producte dialquilat **10**, el monoalquilat **11** i un altre de desconegut amb relació 64:27:9 (relacions entre àrees cromatogràfiques).

I.5.3.7. Perfluoroalquilació de 4-*tert*-butilanilina, **5**, amb òxid de plata(I) com a promotor



S'escafa a $130^\circ C$ una suspensió d'òxid de plata(I) (1.322 g, 5.7 mmol) i carbonat potàssic (0.807 g, 5.8 mmol) en DMSO (12 mL). S'hi addiciona, sota agitació i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (5.055 g, 9.3 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20 min. S'addiciona lentament 4-*tert*-butilanilina, **5** (0.3 mL, 0.937 g/mL, 1.9 mmol) diluïda en 2 mL de DMSO. Es deixa reaccionar a $130^\circ C$ durant 6 h. Després de refredar s'afegeix acetat d'etil a la mescla de reacció per digerir el sòlid. Es filtra i el filtrat s'extreu amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent obtenint-se un residu oliós. L'oli es reparteix entre toluè i perfluorooctà. De la fase fluorada s'evapora el dissolvent i el residu resultant es cromatografia sobre gel de sílice (230-400 mesh) amb hexà com eluent, obtenint-se **10** en forma de sòlid (0.546 g, 0.55 mmol, 30% rdt). $C_{26}H_{13}F_{34}N$. Mm: 958.3 g/mol. Pf: $39-40^\circ C$ (Lit.⁴⁵: $39-41^\circ C$). 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.27 (s, 9H tBu), 4.76 (s, 2H amina), 7.50 (s, 2H arom.).

I.5.3.8. Intent de perfluoroalquilació de *p*-toluïdina, **13**, amb òxid de plom(II) com a promotor

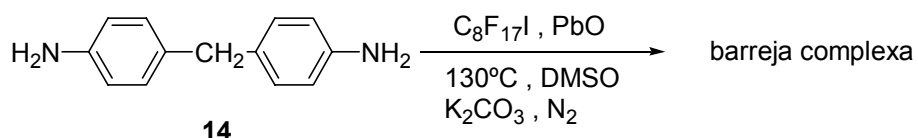


S'escafa a $130^\circ C$ una suspensió d'òxid de plom(II) (4.0 g, 18 mmol) en DMSO (10 mL). S'hi addiciona, sota agitació mecànica i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (13.1 g, 24 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20 min. S'afegeix carbonat potàssic (2.378 g, 17 mmol) i lentament *p*-toluïdina, **13** (0.682 g,

⁴⁵ Villarroya, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2002, p. 110

6.4 mmol) diluïda en 10 mL de DMSO. Es deixa reaccionar a 130°C durant 38 h. Després de refredar s'afegeix acetat d'etil a la mescla de reacció per digerir el sòlid. Es filtra i el filtrat s'extreu amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un residu oliós que conté una mescla del producte dialquilat **15** i el monoalquilat **16** en relació 1:1.3 (relació a ¹H-RMN).

I.5.3.9. Intent de perfluoroalquilació de 4,4'-metilendianilina, **14**, amb òxid de plom(II) com a promotor



S'escalfa a 130°C una suspensió d'òxid de plom(II) (4.0 g, 18 mmol) en DMSO (10 mL). S'hi addiciona, sota agitació mecànica i en atmosfera de nitrogen, iodur de perfluorooctil (26.3 g, 48 mmol) i es deixa sota les condicions indicades durant 20 min. S'afegeix carbonat potàssic (2.378 g, 17 mmol) i lentament 4,4'-metilendianilina, **14** (1.2 g, 6.1 mmol) diluïda en 10 mL de DMSO. Es deixa reaccionar a 130°C durant 38 h. Després de refredar s'afegeix acetat d'etil a la mescla de reacció per digerir el sòlid. Es filtra i el filtrat s'extreu amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un residu oliós que conté una mescla complexa.

CAPÍTOL II.

NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES ESTABILITZADES PER COMPOSTOS POLIFLUORATS

II.1.- INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

II.1.1. La química de col·loides de metalls de transició.

Des de l'antiguitat, les propietats dels metalls col·loïdals, en particular de l'or, i els mètodes per preparar-los han cridat l'interès dels artesans. Les formes col·loïdals de varis metalls s'han utilitzat durant segles per donar color al vidre i ceràmica de múltiples objectes. A mitjans del segle XVII Andreus Cassius descobreix l'anomenat "Purple of Cassius", un col·loide d'or que s'utilitza com a pigment de l'esmail de vidre i el vidre de color rubí. En totes les preparacions, el color brillant era degut a la presència de partícules d'or col·loïdals. Les solucions alcohòliques d'or col·loïdal van ser descrites com a tònic i elixirs, i inclús utilitzades en el tractament de l'artritis.

Actualment, les nanopartícules metàl·liques o col·loides[†] segueixen despertant un gran interès per les seves propietats electròniques, catalítiques, magnètiques i òptiques a nivell tecnològic i això s'aguditzava a rang nanoscòpic. En els últims 15 anys s'ha posat gran atenció a la seva preparació, la determinació de la seva estructura i en les aplicacions, en particular hi ha hagut un augment espectacular en els últims 5 anys en el nombre d'articles publicats

Les nanopartícules metàl·liques⁴⁶ es poden definir com partícules aïllades d'entre 1 i 100 nm de diàmetre. Aquests col·loides metàl·lics no representen compostos químics amb un enllaç metall-metall ben definit amb una determinada

[†] Els termes col·loide, nanopartícula o clúster són freqüentment utilitzats per descriure l'estat metàl·lic dividit. En aquesta Tesi Doctoral, s'han utilitzat els tres termes indiferentment.

⁴⁶ a) Lewis, L.N., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693-2730. b) Bradley, J.S. In *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*; Schmid, G., Ed. VCH: Weinheim, **1994**, p.459-544. c) *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L.; Raithby, P.R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. d) *Nanoparticles and Nanostructured Films, Preparation, Characterization and Applications*; Fendler, J.H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. e) Klabunde, K.J.; Mohs, C. In *Chemistry of Advanced Materials. An Overview*; Interrante, L.V., Hampden-Smith, M.J., Eds.; Wiley-VCH: New York, **1998**; Chapter 7, p.271-327. f) Aiken, J.D.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A*, **1999**, *145*, 1-44. g) Templeton, A.C.; Wuelfing, W.P.; Murray, R.W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27-36. h) Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 27-35. i) Horn, D.; Rieger, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4330-4361. j) Reetz, M.T.; Winter, M.; Breinbauer, R.; Thern-Albrecht, T.; Vogel, W. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1084-1094. k) Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11-22. l) Bönnemann, H.; Richards, R.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480. m) Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28-35. n) *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*; Feldheim, D.L., Foss, C.A.Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**. o) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778. p) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643. q) Per un compendi article de revisió sobre nanopartícules d'or veure: Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346. r) Per una explicació didàctica sobre l'estructura i propietats de les nanopartícules: Cox, J. *Chem. Br.* September **2003**, 21.

nuclearitat, sinó que són clústers d'àtoms envoltats d'una capa protectora o estabilitzadora que evita l'aglomeració.^{46b}

Degut a les seves propietats electròniques presenten una ampla gamma d'aplicacions com poden ser: sensors químics, dispositius electrònics, díodes, litografia industrial, aplicacions fotoquímiques, *displays*, etc. Aquests petits agregats metàl·lics no poden considerar-se com elements minúsculs d'un bloc de metall, ja que la banda de conducció present en un metall voluminós està absent en aquest tipus de sistemes, i en el seu lloc presenten estats discrets de la banda. Els electrons pateixen una reclusió o un confinament quàntic en petites partícules de metall, mostrant així les propietats dels "punts quàntics". S'utilitza la paraula "quàntic" per emfatitzar que les nanopartícules metàl·liques mostren una sèrie de propietats òptiques i electròniques inesperades, resultat del confinament dels electrons a un número finit d'estats energètics quàntics disponibles. El terme "punt" es refereix a que el confinament es dona en les tres dimensions.

Tot i així, una de les aplicacions més importants és en el camp de la catàlisi.^{46f,l,o,p} Els nanoclusters constitueixen un nou tipus de catalitzador amb una gran activitat catalítica i una alta selectivitat degut principalment a la seva gran àrea superficial i a l'elevat nombre d'àtoms metàl·lics que hi ha a la superfície. Una nanopartícula de 10 nm té aproximadament el 10% dels àtoms a la superfície, però una de 1 nm en té el 100%.^{46m} Principalment s'han utilitzat en reaccions d'hidrogenació i en la formació d'enllaços C-C.⁴⁷

II.1.2. Mètodes de preparació de nanopartícules metàl·liques

III.1.2.1. Consideracions generals

Existeixen diferents mètodes per la síntesi de nanopartícules. Bradley⁴⁸ senyala que en el cas dels nanoclusters de metalls de transició existeixen quatre mètodes generals: (i) reducció química d'una sal metàl·lica; (ii) descomposició tèrmica, sonoquímica o fotoquímica d'un complex organometàl·lic, (iii) reducció del lligand i desplaçament dels lligands en compostos organometàl·lics; (iv) deposició del metall en

⁴⁷ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643.

⁴⁸ Bradley, J.S. In *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*; Schmid, G.; Ed. VCH: Weinheim, **1994**, p.523-536.

fase vapor. Tot i així aquesta llista de Bradley hauria d'incloure una cinquena categoria (v) síntesi electroquímica^{46j,49} desenvolupada per Manfred Reetz.

II.1.2.2. Estabilització de nanopartícules metàl·liques

Abans de començar la descripció dels mètodes sintètics, és important considerar un aspecte crucial de la química col·loïdal, que és el fet de que les partícules metàl·liques estan estabilitzades en el medi de dispersió. Dos partícules separades per una distància petita poden estar atretes entre si per forces de Van der Waals. En absència de cap tipus de força repulsiva que contraresti, les partícules coagulen i la dispersió és inestable. En aquest aspecte es distingeixen dos models bàsics d'estabilització:

Estabilització electrostàtica: es basa en la repulsió coulòmbica entre les partícules causada per una doble capa elèctrica formada pels ions adsorbits sobre la superfície de les partícules (ex. citrat sòdic o surfactants catiònics o aniònics⁵⁰, com el clorur de dodeciltrimetilamoni o el dodecilsulfat sòdic, respectivament) i els corresponents contraions (**figura 4**)

Si el potencial associat amb la doble capa és suficientment alt, la repulsió electrostàtica és capaç de prevenir l'aglomeració. Aquest tipus d'estabilització és més efectiva en dissolvents amb una elevada constant dielèctrica, com l'aigua. Aquesta estabilització electrostàtica pot associar-se amb la teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, que va ser verificada per l'excel·lent treball de Turkevich.⁵¹

Estabilització estèrica: es produeix quan el centre metàl·lic s'envolta d'una capa de material que normalment és voluminós. Aquestes molècules adsorbides proporcionen una barrera estèrica i d'aquesta manera, els centres metàl·lics estan separats uns dels altres, prevenint l'aglomeració. Aquí s'inclouen lligands basats en P, N, i S donadors (amines, tioèters, fosfines, tiols, etc).

Una tercera categoria que s'hauria de tenir en compte (que a vegades s'inclou dins del tipus estèric) és l'**estabilització per atrapament** de les nanopartícules dintre de materials com polímers (PVP),⁵² copolímers de bloc, β -ciclodextrines,⁵³

⁴⁹ Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402.

⁵⁰ Bönemann, W.; Brijoux, R. Brinkmann, E.; Dinjus, E.; Joussen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312.

⁵¹ Turkevich, J.; Kim, G. *Science*, **1970**, *169*, 873

⁵² Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; Adachi, K. *Chem. Lett.* **1976**, 905.

⁵³ Liu, J.; Xu, R.; Kaifer, A.E. *Langmuir*, **1998**, *14*, 7337.

dendrímers,⁵⁴ etc (**figura 4**), encara que hi ha qui pensa que els polímers actuen per estabilització estèrica (vegis R.G. Finke en *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*; Feldheim, D.L., Foss, C.A.Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**).

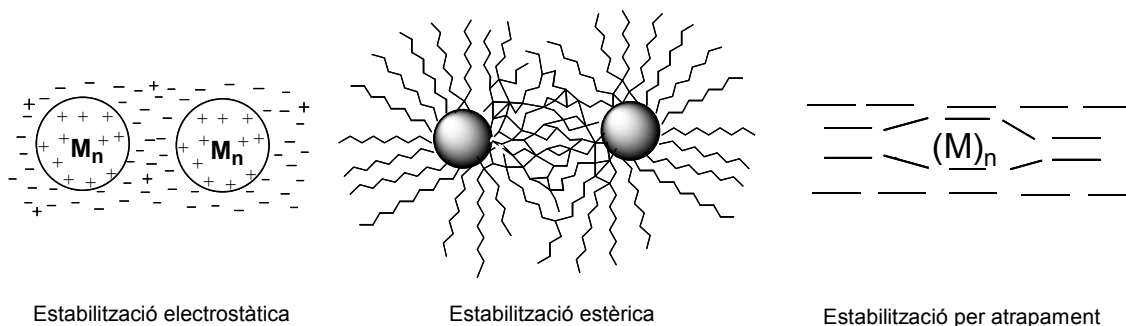


Figura 4. Tipus d'estabilització de nanopartícules metàl·liques.

La solubilitat dels MPC (*monolayer protected clusters*) depèn de la capa estabilitzadora i principalment de les seves funcionalitzacions perifèriques.

En general, els agents estabilitzadors lipofílics donen lloc a col·loides solubles en dissolvents orgànics i les dissolucions es denominen "organosols", mentre que quan l'agent estabilitzador és hidrofílic el col·loide és soluble en aigua i les dissolucions s'anomenen hidrosols. Aquestes solucions o dispersions són estables per un llarg període de temps sense observar precipitació del metall, ni pèrdua de les propietats físiques i químiques de les nanopartícules metàl·liques.

Existeixen varis exemples de síntesis de nanopartícules solubles en aigua i/o en dissolvents polars amb diferents estabilitzants: trifenílfosfina sulfonada⁵⁵, polietilenglicol⁵⁶, dendrímers, àcid mercaptosuccínic⁵⁷, etc.

Un cas particular, és el d'utilitzar tensioactius o cations de tetraalquilamoni de cadena llarga, on es combinen tant l'estabilització estèrica com la electrostàtica.

També han aparegut en la literatura exemples de nanopartícules estabilitzades per molècules de dissolvent (THF i/o tetrahidrotiofè⁵⁸ i DMSO⁵⁹).

⁵⁴ Crooks, R.M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L.K. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 181-189.

⁵⁵ Schmid, G. *Chem Rev.* **1992**, *92*, 1709.

⁵⁶ Naka, K.; Yaguchi, M.; Chujo, Y. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 849.

⁵⁷ Chen, S.; Kimura, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 1075.

⁵⁸ Bönemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 143-162.

⁵⁹ Van Benthem, R.; Hiemstra, H.; van Leeuwen, P.; Geus, J.W.; Speckamp, W.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 457-460.

La mida de les partícules metàl·liques resultants reflexa la complexitat cinètica de la seva formació i depèn previsiblement de factors com la temperatura de reacció, les concentracions de precursor metàl·lic (complex o sal), agent reductor i/o estabilitzador, i inclús de les velocitats d'addició dels diferents reactius al medi de reacció. I consegüentment, la mida també ve determinada per la velocitat relativa de nucleació i del creixement de la partícula.

II.1.2.3. Reducció química

El mètode més comú és la reducció de sals de metalls de transició en presència d'agents estabilitzadors. Una gran varietat d'estabilitzadors són utilitzats per controlar el creixement dels nanoclusters inicialment formats i per prevenir l'aglomeració. Aquest mètode de reducció química va ser publicat per primera vegada per Faraday al 1857⁶⁰ i actualment s'ha convertit en el mètode més efectiu en aquest camp. El protocol per la preparació de col·loides metàl·lics va ser desenvolupat per Turkevich,⁶¹ concretament per la síntesi de nanopartícules de Au de 20 nm a partir de reducció de $[\text{AuCl}_4]^-$ amb citrat sòdic. Aquest autor també proposa un mecanisme de formació dels nanoclusters basat en nucleació, creixement, i aglomeració, el qual en essència encara és vàlid (**figura 5**).

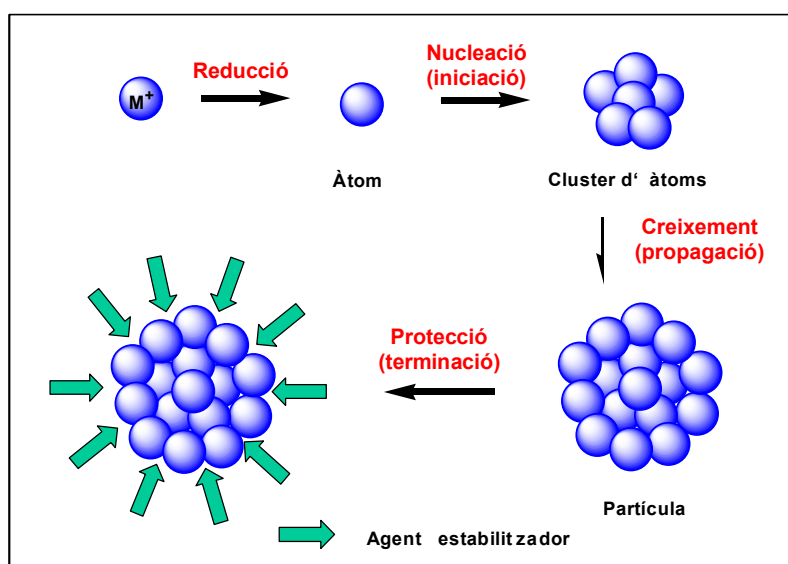


Figura 5. Fases en la formació de partícules metàl·liques protegides.

⁶⁰ Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145-153.

⁶¹ Turkevich, J.; Kim, G. *Science*, **1970**, 169, 873.

El mecanisme de formació es basa en una reducció de la sal metàl·lica al corresponent àtom metàl·lic zerovalent. A continuació, aquests àtoms actuen com a centres de nucleació donant lloc a clústers o gotims d'àtoms, el creixement dels quals continuarà fins a formar la partícula. Finalment, l'adsorció de les molècules estabilitzadores sobre la superfície de la partícula, evitarà l'aglomeració.

A la literatura es troben descrits diferents agents de reducció. En primer lloc es troba el mètode descrit per Faraday⁶² basat en la reducció de $[\text{AuCl}_4]^-$ amb citrat sòdic. Al 1981, Schmid⁶³ descriu la "ruta del diborà (B_2H_6)" com a reductor per la síntesi de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, un clúster d'or estabilitzat per fosfines. Més tard, Hirai i Toshima⁶⁴ descriuen el procés basat en la reducció del precursor metàl·lic amb alcohols. Aquest mètode ha estat ampliament utilitzat en la preparació de col·loides de metalls preciosos estabilitzats per polímers. Durant el procés de reducció, l'alcohol s'oxida al corresponent compost carbonílic. El *tert*-butanol no és efectiu perquè no té $\text{H } \alpha$. Aquest mètode és molt utilitzat. L'hidrogen⁶⁵ és un agent reductor eficient per la preparació de col·loides estabilitzats electrostàticament de Pd, Pt, Rh i Ir. S'obtenen col·loides de Pt en aigua utilitzant CO, àcid fòrmic, formiat sòdic, formaldehid i benzaldehid com a reductors.⁶⁶ Altres agents de reducció que s'utilitzen habitualment són, per exemple, hidrazina,⁶⁷ hidroxilamina,⁶⁸ hidrurs (NaBH_4).⁶⁹ Els hidrotriorganoborats de tetraalquilamoni⁷⁰ ofereixen un ampli marge d'aplicacions en la reducció química de sals de metalls de transició, ja que en aquest cas, el reductor $[\text{BEt}_3\text{H}]^-$ i l'estabilitzador $[\text{NR}_4]^+$ formen part del mateix producte (**esquema 21**). Aquest mètode descrit per Bönnemann i col·laboradors presenta, a més, diverses avantatges: és aplicable a les sals dels metalls dels grups 4-11 de la Taula Periòdica, dóna lloc a sòlids extraordinàriament estables que presenten una distribució de mida de partícula monodispersa. També es pot aplicar a la formació de col·loides bimetàl·lics per coreducció de dues sals de diferent metall, i per últim, la síntesi és fàcilment escalable

⁶² Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145-153.

⁶³ Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G.H.M.; Van der Velden, J.A.W.; *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634-3642.

⁶⁴ Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; Adachi, K. *Chem. Lett.* **1976**, 905.

⁶⁵ Rampino, L.D.; Nord, F.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2745-2749.

⁶⁶ Meguro, K.; Torizuka, M.; Esumi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341-345.

⁶⁷ Van Rheenen, P.R.; McKelvey, M.J.; Glaunsinger, W.S. *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 151-169.

⁶⁸ Duff, D.G.; Baiker, A. En: *Preparation of Catalysts VI*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, **1995**, 205-512.

⁶⁹ Van Wonterghem, J.; Morup, S.; Koch, C.J.W.; Charles, S.W.; Wells, S. *Nature*, **1986**, 322, 622.

⁷⁰ Bönnemann, H.; Brinkmann, R.; Neiteler, P. *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, 8, 361-378.

a multigram. Altres reductors no tant habituals, però curiosament utilitzats, són les β -ciclodextrines i els polimetilhidrosiloxans.



Esquema 21. Reducció de sals metàl·liques en presència de $[\text{NR}_4][\text{BEt}_3\text{H}]$.

II.1.2.4. Síntesi electroquímica

La preparació de col·loides mono- i bimetàl·lics mitjançant la síntesi electroquímica va ser desenvolupada per Reetz i col·laboradors al 1994.⁷¹ El procés es pot dividir en sis passos elementals:

1. Dissolució oxidativa del metall de l'ànode
2. Migració d'ions M^{n+} fins el càtode
3. Reducció i formació d' àtoms de metall zerovalents en el càtode
4. Formació de partícules metàl·liques per nucleació i creixement
5. Procés de creixement i estabilització de las partícules
6. Precipitació dels col·loides metàl·lics

L' avantatge d'aquesta tècnica respecte a la reducció química és que en aquest cas no existeix contaminació per productes secundaris resultants de la reducció. Per un altre cantó, aquesta tècnica permet un gran control sobre la mida de les partícules que es volen obtenir, ajustant una sèrie de paràmetres com la densitat de corrent, la distància entre elèctrodes, el temps i la temperatura de reacció o la polaritat del dissolvent.

II.1.2.5. Descomposició tèrmica, sonoquímica i per mètodes fotoquímics d'un complex organometàl·lic

Complexes organometàl·lics amb el metall en estat d'oxidació zero es descomponen per efecte de la llum, calor o la radiació ultrasònica per donar lloc a partícules de metalls zerovalents en solució, les quals estan estabilitzades per un agent protector.

⁷¹ Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402.

Així es troba descrita a la literatura l'obtenció de nanopartícules de metalls de transició mitjançant termòlisi o descomposició tèrmica d'un complex.⁷² La preparació de col·loides metàl·lics també es pot portar a terme a partir d'un complex zerovalent, com per exemple, la termòlisi de carbonils metàl·lics com $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.⁷³

La descomposició sonoquímica⁷⁴ presenta algunes avantatges com la ràpida velocitat de reacció i la capacitat per formar nanopartícules de mida molt petita. Tot i així, les nanopartícules obtingudes per aquest mètode presenten una ampla distribució de mida.

II.1.2.6. Reducció del lligand i el seu desplaçament en compostos organometàl·lics (aproximació organometàl·lica)

Els lligands d'un complex zerovalent poden ser separats o eliminats a través de la seva reducció. Mitjançant aquest mètode es poden generar nanopartícules metàl·liques a baixes temperatures.

Aquest mètode, anomenat des d'aquí aproximació organometàl·lica,⁷⁵ es molt reproducible. Presenta moltes avantatges, com bon control de la mida, de la distribució de mida i de la superfície de les nanopartícules. Es pot estendre a una gran varietat de metalls donant nanoobjectes de diferents formes amb aplicacions en el camp del magnetisme, electrònica, òptica, sensors de gas i en catàlisi.

Chaudret i col·laboradors descriuen l'obtenció de nanopartícules metàl·liques a partir de la hidrogenació de lligands olefínics d'un compost organometàl·lic, $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (COD= 1,5-ciclooctadiè; COT= 1,3,5-ciclooctatriè) sota condicions suaus, en THF a temperatura ambient, utilitzant hidrogen com a reductor i en presència de dissolvents orgànics i alcohols,⁷⁶ polímers, amines o tiols,⁷⁷ organosilans,⁷⁸ sílices mesoestructurades⁷⁹ o membranes d'alúmina,⁸⁰ que actuen com a estabilitzants (**esquema 22**).

⁷² a) Esumi, K.; Tano, T.; Torigoe, K.; Meguro, K. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 564. b) Bradley, J.S.; Hill, E.W.; Klein, C.; Chaudret, B.; Duteil, A. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 254.

⁷³ Tripp, S.L.; Puszty, S.V.; Ribbe, A.E.; Wei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914-7915.

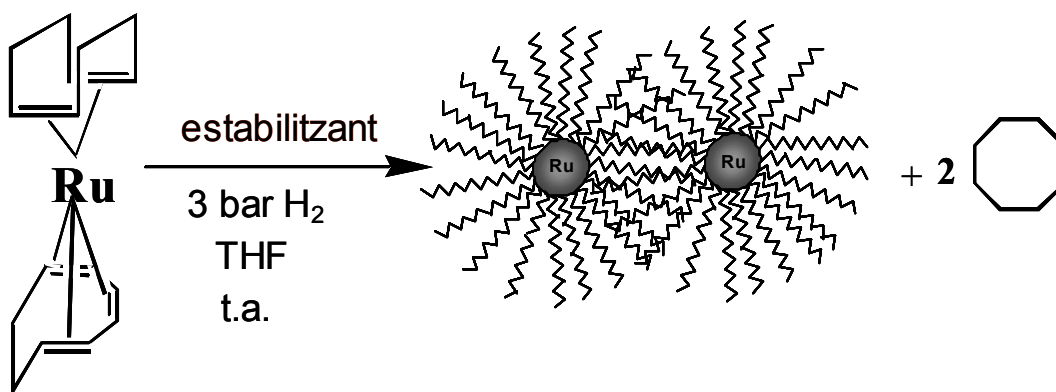
⁷⁴ Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1057-1060.

⁷⁵ Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 1019-1034.

⁷⁶ a) Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Adv. Funct. Mat.* **2003**, *13*, 2, 1-9. b) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 24, 3736-38.

⁷⁷ Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(31), 7584-7593.

⁷⁸ Pelzer, K.; Laleu, B.; Lefebvre, F.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Candy, J. P.; Basset, J.M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4937-41.



Esquema 22. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) a partir de l'aproximació organometàlica.

Han preparat col·loides de platí,⁸¹ cobalt,⁸² níquel⁸³ i fins i tot sistemes bimetal·lics (Co-Pt i Ru-Pt),⁸⁴ a partir dels corresponents complexos organometàlics.

En el cas de dissolvents orgànics comuns o alcohols, la mida de la partícula depèn de la polaritat de l'estabilitzant i la capacitat de formar micelles, a l'interior de les quals es generen les nanopartícules amb formes esponjiformes. Pel que fa als polímers, la mida de les nanopartícules depèn de la natura del polímer (mida de porus) i de la concentració relativa entre precursor i polímer. I en el cas d'estabilitzants amb grups coordinants, les nanopartícules tenen la superfície més accessible, resultant més útils per certes aplicacions en comparació amb els polímers, i depenent del tipus de lligand aquest està més o menys coordinat. En aquests casos s'obtenen nanopartícules que formen superestructures (nanofil·ls, nanoesponges, estructures dendrítiques...) depenent de com s'organitza l'estabilitzant en el medi de reacció.

Estudis recents en aquest camp han demostrat que lligands asimètrics⁸⁵ també estabilitzen nanopartícules de Pd, Pt i Ru mostrant una auto-organització (nanodiscs i

⁷⁹ Hulea, V.; Brunel, D.; Galarnau, A.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Kooyman, P.J.; Fajula, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79*, 185-94.

⁸⁰ Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Z. Anorg. Chem.* **2003**, *629*, 1217-22.

⁸¹ a) Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ely, T.O.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M.-J.; Chaudret, B., *New J. Chem.*, **1998**, 703-711. b) Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bultó, A. M.; Chaudret, B., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4601-10.

⁸² Dassenoy, F.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Chaudret, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8137.

⁸³ Soulantica, K.; Maisonnat, A.; Senocq, F.; Fromen, M.-J.; Casanove, M.-C.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2983.

⁸⁴ a) Ould Ely, T.; Pan, C.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J.-M. *J. Chem. Phys. B* **2000**, *104*, 695. b) Dassenoy, F.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Pan, C.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235407.

nanobastonets) depenent de la natura dels lligands i de les possibles interaccions entre ells. Els mateixos autors han observat la presència d'hidrurs a la superfície de nanopartícules de ruteni.⁸⁶

II.1.2.7. Deposició del metall en fase vapor

Conceptualment, el mètode més simple per la preparació de metalls col·loïdals és la condensació del vapor d'un àtom metàl·lic en un determinat medi.

La deposició del metall en fase vapor ha proveït als químics de varies rutes per la preparació d'un ampli rang de col·loïdes metàl·lics a escala preparativa.⁸⁷ Tot i així, aquesta tècnica està limitada per algunes dificultats tècniques i, a més, és difícil obtenir distribucions de nanopartícules monodisperses.

II.1.3. Caracterització de nanopartícules metàl·liques

La caracterització de les nanopartícules metàl·liques es basa, principalment, en establir la mida de partícula, la seva estructura i la composició. Per fer possible aquesta caracterització és necessari l'aplicació de tècniques de diferents camps: química de l'estat sòlid, química organometàl·lica, espectroscòpia molecular, etc. A continuació s'enumeren algunes de les tècniques més utilitzades.

II.1.3.1. Tècniques que permeten determinar la mida de la partícula i l'estructura

Pel que fa al nucli metàl·lic i concretament a la determinació de la mida de les nanopartícules, la Microscòpia Electrònica de Transmissió⁸⁸ (**TEM, *Transmission Electron Microscopy***) és la tècnica més freqüent. Permet l'observació directa, sobre una superfície fluorescent, de la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material objecte de l'observació. De les imatges TEM es pot mesurar exactament el diàmetre del centre metàl·lic, a més d'oferir informació sobre la forma,

⁸⁵ a) Gomez, M.; Philippot, K.; Collière, V.; Lecante, P.; Muller, G.; Chaudret, B. *New J. Chem.* **2003**, 27, 114. b) Jansat, S.; Gomez, M.; Philippot, K. Muller, G.; Guiu, E., Claver, C.; Castillon, S.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 6, 1592-1593

⁸⁶ Pery, T.; Pelzer, K.; Buntkowsky, G.; Philippot, K.; Limbach, H.-H.; Chaudret, B. *Chem Phys Chem* **2005**, 6, 605-07.

⁸⁷ a) Bradley, J.S. Chemistry, of Transition Metal Colloids. En *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*; Schmid, G. Ed.; VCH: Weinheim, **1994**, p.469-473. b) Hampden-Smith, M.J.; Kostas, T.T.; Ludviksson, A. Chemical Vapor Deposition. En *Chemistry of Advanced Materials. An Overview*; Interrante, L.V.; Hampden-Smith, M.J., Ed.; Wiley-VCH: New York, **1998**. Capítol 5, p 143-206.

⁸⁸ Chescoe, D.; Goodhew, P.J. *The Operation of the Transmission Electron Microscope*. Oxford University Press. Royal Microscopical Society, New York, **1984**.

estructura i morfologia del nanocluster. L'alta densitat electrònica que presenten els col·loides metàl·lics, especialment els metalls pesats, dóna un gran contrast i per tant són sensibles a l'anàlisi per TEM. La preparació de la mostra per l'anàlisi TEM és relativament fàcil, consisteix en l'evaporació d'una gota de la suspensió col·loïdal sobre una reixeta de microscòpia.

Tot i així, aquesta tècnica presenta alguna limitació, per exemple el fet de que les mostres han d'estar seques i ser examinades en condicions d'elevat buit. Això impedeix tenir informació de com existeix el nanocluster en solució. Com a tècnica complementària, s'utilitza la **Scanning Tunneling Microscopy (STM)**, mitjançant la que es pot mesurar el diàmetre total del nanocluster, és a dir, la suma del diàmetre del nucli metàl·lic i el gruix de la capa estabilitzadora.

En la Microscopia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució (**HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy**), l'obertura del diafragma del microscopi és més gran i la imatge és el resultat de la interferència dels feixos d'electrons transmesos amb un o més feixos d'electrons difractats per la mostra. Per tant, la imatge té més bona resolució i ens permet mesurar partícules més petites amb més precisió que la microscòpia electrònica convencional (TEM). A més, aquesta variant ens aporta informació precisa sobre l'ordenació atòmica del metall dins de la partícula i sobre la natura dels defectes dels plans de malla i els defectes d'apilament. Ens permet identificar estructures cristal·lines i posar en evidència certes morfologies particulars com poden ser els defectes estructurals del nanocluster. Per contra, el factor limitant d'aquesta tècnica és la mida de les partícules a analitzar. Si són massa petites, el contrast d'aquestes està massa atenuat i el nombre de plans atòmics estan massa restringits per estudiar les diferents periodicitats. Doncs és una tècnica per obtenir informació de caràcter local.

Una altra tècnica per determinar l'estructura dels nanoclusters és la Difracció d'Electrons⁸⁹ (**ED, Electron Diffraction**). És una tècnica relacionada amb les tècniques de microscòpia electrònica que ens permet obtenir l'estructura cristal·lina, els espaiats cristal·lins i molts cops, la composició exacte del material (ja que els espaiats cristal·lins d_{hkl} de molts elements i minerals estan tabulats en l'índex ASTM). La difracció d'electrons consisteix en que un feix d'electrons passa a través de l'espècimen en el microscopi i alguns dels electrons són desviats del feix principal en diferents direccions i angles, segons els plans atòmics amb que es troba (**figura 6**),

⁸⁹ Beeston, B.E.P.; Horne, R.W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. En *Practical Methods in Electron Microscopy*. Ed. Glauert, A.N., North Holland, Amsterdam, 1972.

enregistrant-se en el pla focal de darrera de les lents de l'objectiu del microscopi. Per mostres amorfes, els *patterns* de difracció són molt difosos perquè els àtoms o molècules es situen a l'atzar, sense seguir cap estructura. Per mostres cristal·lines, els àtoms, molècules, clústers estan organitzats d'una manera repetitiva en l'espai, en dues o tres dimensions, i el *pattern* de difracció consisteix en punts separats regularment formant anells concèntrics si la mostra és policristal·lina.

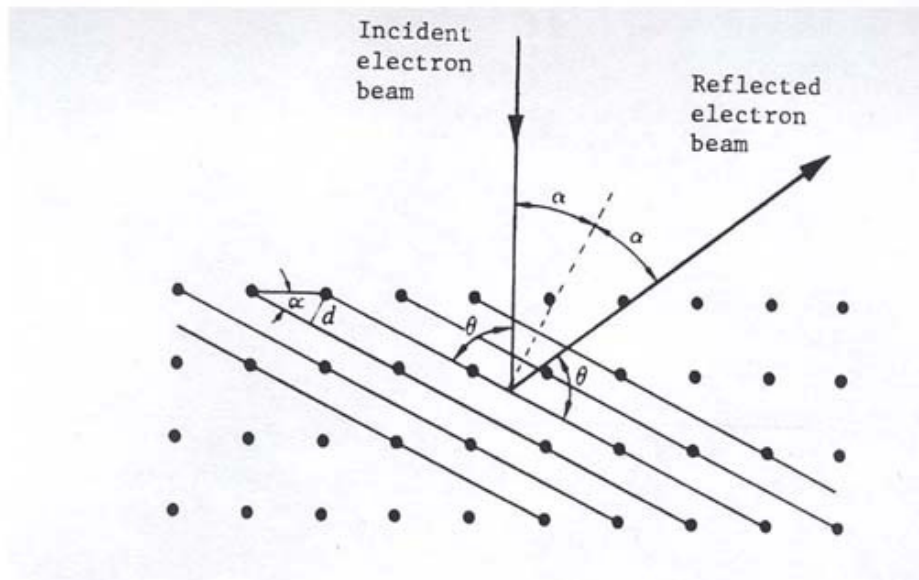


Figura 6. Dispersió del raig incident al interaccionar amb els plans atòmics d de la mostra.

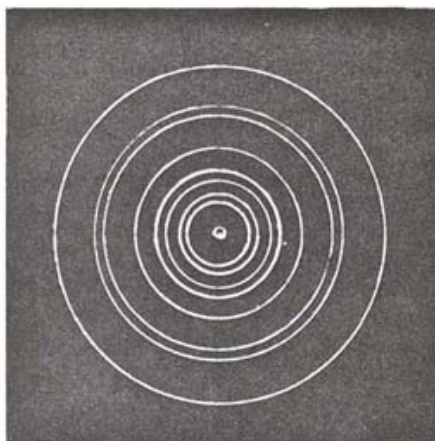


Figura 7. *Pattern* de difracció d'electrons d'una mostra policristal·lina.

En altres casos, la Difracció de Raigs-X⁹⁰ (**XRD, X-Ray Diffraction**) (**figura 8**) es pot utilitzar com un mètode secundari i independent per determinar la mida de les partícules, mitjançant l'estudi matemàtic dels pics de difracció. Aquesta tècnica també s'utilitza per saber si el material és amorf o organitzat i quin tipus d'organització presenta. En el cas d'un sistema cristal·lí, de l'estudi dels pics de difracció es poden determinar els paràmetres de la cel·la i és útil, en el cas de les nanopartícules, per identificar l'estat d'oxidació del metall segons quin sistema cristal·lí presenti.

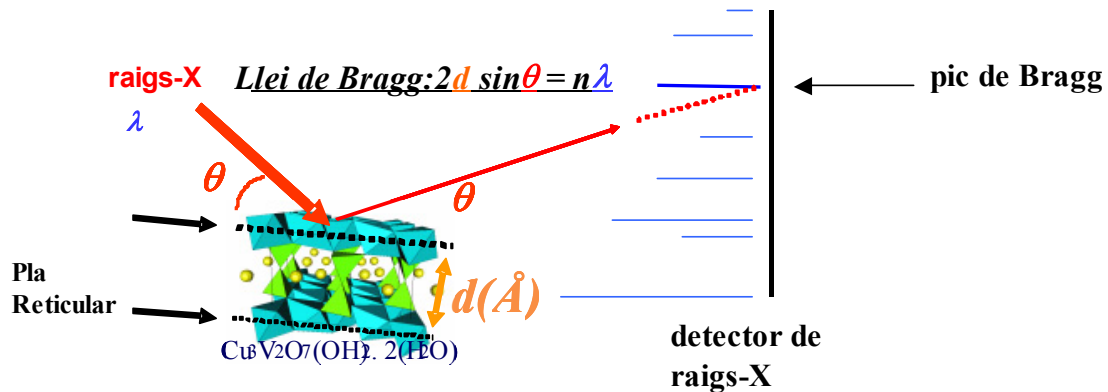


Figura 8. Il·lustració de la difracció de raigs-X per un cristall de $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Tant en difracció de raigs-X com en difracció d'electrons (com en dispersió de raigs-X, tal com es veurà posteriorment) el raig incident, en interaccionar (difractant o dispersant-se) amb els diferents plans atòmics de la mostra, segueix la llei de Bragg

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

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

Al fer incidir els raigs-X sobre una mostra, aquests també poden ser dispersats. Els experiments de Dispersió de Raigs-X s'utilitzen per l'estudi de les propietats estructurals i texturals dels materials a escala atòmica i nanomètrica, és a dir són complementaries al TEM, però a diferència de la microscòpia, una avantatge que tenen és que es poden realitzar tant sobre les nanopartícules en pols (sense ser necessari obtenir un sol monocristall) com en les solucions col·loïdals, essent possible obtenir informacions *in situ* en el medi de síntesi durant la formació de les nanopartícules. En aquest tipus d'experiments es fa incidir un feix monocromàtic de

⁹⁰ Gallego, M.R. *La Difracción de los Rayos X*. Alhambra, Madrid, 1982.

raigs-x contra la mostra (pols, monòlit, gel, líquid...) i la interacció del raig incident amb el material (electrons) produeix una dispersió de raigs-X com es mostra a la **figura 9**.

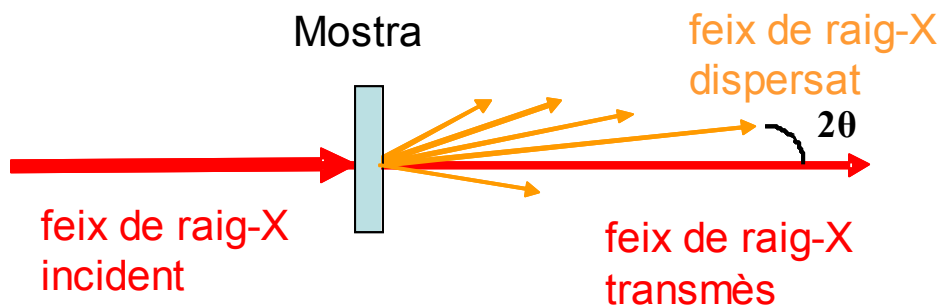


Figura 9. Esquema de la dispersió de raigs-X.

La velocitat dels electrons i la trajectòria estan afectades pel camp elèctric de les ones electromagnètiques dels raigs-x, aquests canvis indueixen la dispersió dels raigs-x. L'angle 2θ de dispersió es defineix per l'angle entre el vector del raig d'ona incident i el vector de l'ona de dispersió (**figura 9**). En aquesta tècnica la dispersió d'interès és la dispersió elàstica (els raigs-x dispersats tenen la mateixa energia que els raigs-x incidents). En determinades circumstàncies, les ones dels raigs-X dispersats poden estar en fase a certs angles de dispersió i la amplitud de l'ona de dispersió pot augmentar amb totes les ones de dispersió amb la mateixa fase. Aquest efecte d'interferència és possible perquè les ones de raigs-X són del mateix ordre de magnitud que les distàncies interatòmiques.

En materials cristal·lins⁹¹ (*long range structural ordered materials*), els àtoms estan ben posicionats en la xarxa cristal·lina i estan ben definits per l'estructura cristal·lina (**figura 10**).

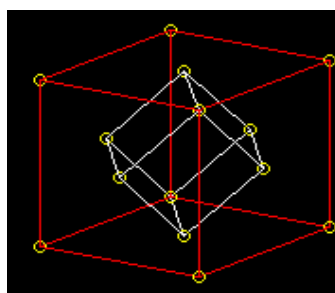


Figura 10. Exemple d'un material cristal·lí amb estructura cúbica centrada en les cares fcc.

⁹¹ *Fundamentals of Crystallography* C. Giacovazzo et al, International Union of Crystallography, Oxford Science Publication, Ed. C. Giacovazzo (1992).

De l'estructura cristal·lina es poden extreure famílies de plans reticulars. Per cada estructura cristal·lina, la distància entre plans reticulars està ben definida. En aquest cas, les interferències específiques (per exemple la difracció de raigs-X) poden fer augmentar la intensitat dispersada a angles de dispersió ben definits (pic d'intensitat de Bragg) depenent de la distància entre els plans reticulars per aquesta determinada estructura cristal·lina. Una família de plans reticulars dóna una família de pics de Bragg als angles de dispersió de 2θ , 4θ , 6θ

Com ja s'ha dit anteriorment la llei de Bragg dóna la relació entre la distància inter-reticular d , l'angle de dispersió 2θ i la longitud d'ona del raig-X (**figura 9**). Es pot observar que el valor de d decreix amb l'augment de 2θ .

De l'anàlisi del *pattern* de difracció (on es representa la intensitat dispersada I en funció de 2θ), en el rang d'angles 2θ entre 1 i 120° , es pot obtenir informacions sobre les distàncies inter-reticulars, deduir l'estructura cristal·lina i finalment, de les intensitats dels pics de Bragg, obtenir l'estructura exacta amb la natura i posició dels àtoms a l'estructura cristal·lina així com la puresa del metall (les seves fases al·lotròpiques) i els possibles defectes. Es parla llavors d'experiments a grans angles o **WAXS (Wide Angle X-ray Scattering)**.

En cas d'experiments de difracció amb materials líquids o amorfs, el desordre local imposa que s'observin escassos pics i amb intensitat feble donant informació en l'ordenació estadística local a escala atòmica (*no long range ordering*).

En el cas de sistemes amb partícules nanomètriques (col·loides, gels, materials mesoporosos...), els experiments de dispersió de raigs-X també poden donar informació sobre la mida de partícula, la mida de la polidispersitat, la forma de la partícula, la natura de la interacció entre partícules en sistemes concentrats, l'àrea superficial específica dels materials micro/mesoporosos. En aquest cas, els raigs-X són sensibles a la distribució de densitat electrònica en les partícules i al seu ambient (dissolvent, aire...). El perfil de la intensitat dispersada depèn de la mida de les partícules, la mida de la polidispersitat, la forma, la concentració, l'agregació de les partícules... Per obtenir aquestes informacions, les mesures de raigs-X han de ser dutes a terme a petits angles de dispersió (interval de 2θ entre 0.01 i 1°). Es parla, llavors, d'experiments a petits angles o **SAXS (Small Angle X-ray Scattering)**.⁹² Valors petits de 2θ estan associats amb escales de més gran longitud, típicament de 2 a 200 nm.

⁹² O.Glatte, O.Kratky "Small Angle X-Ray Scattering" Academic Press (1982).

A les següents figures (**figures 11, 12, 13 i 14**) es presenten alguns perfils de SAXS i les variacions que provoquen certs efectes. El perfil d'intensitat de SAXS generalment es traça representant la intensitat de dispersió com a funció del vector de difusió q , que es relaciona amb 2θ o d per les fórmules $q = 4 \sin \chi / d$ i $q = 2 / d$, en escala log-log i presenta diferents regions: **Guinier domain**, a baixos angles i **Porod Domain** a angles grans (**figura 11**).

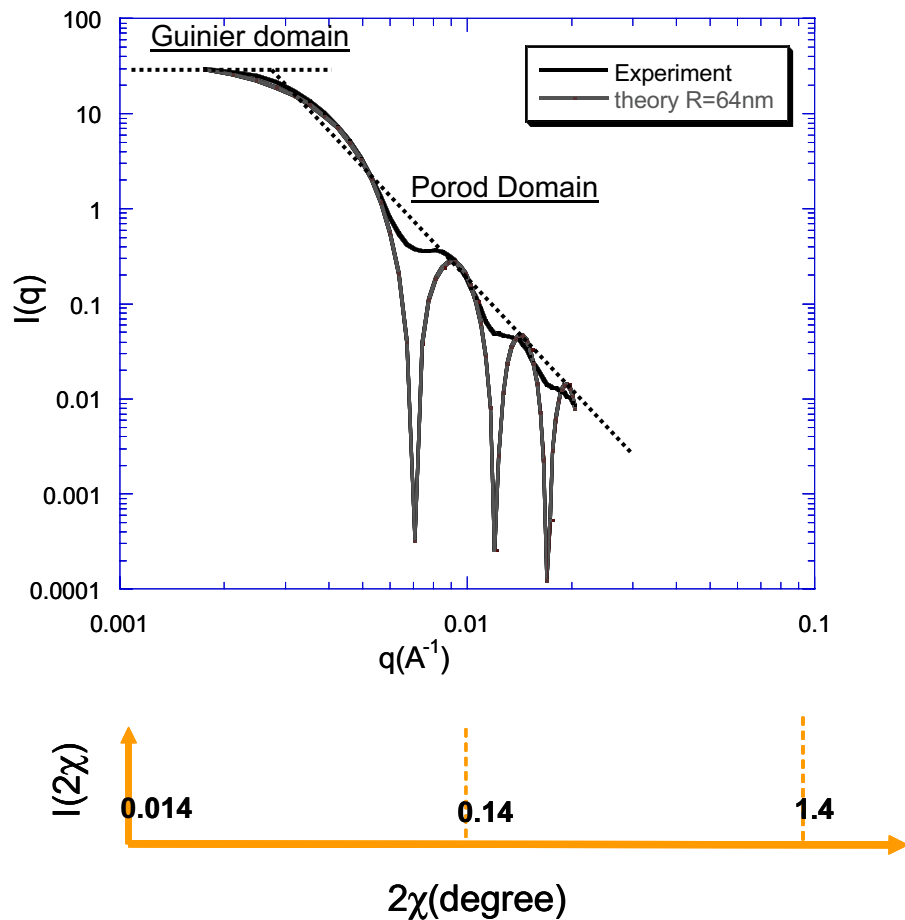


Figura 11. Perfil teòric i experimental de SAXS per una suspensió col·loïdal diluïda d'esferes monodisperses de radi 64 nm.

La **Guinier domain** dona informació de la forma de les partícules, la mida, i en aquesta zona el perfil d'intensitat pot mostrar un pic d'interacció per sistemes altament concentrats (**figura 12**) i una peculiar forma de decreixement de la intensitat a baixos angles per partícules agregades (**figura 13**).

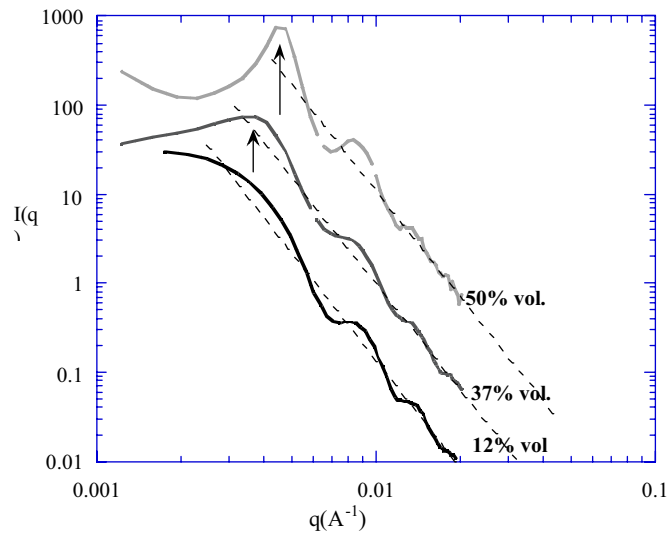


Figura 12. Efecte de la concentració d'una monodispersió estable de partícules esfèriques de radi 64 nm, en el perfil de SAXS (s'observa que la intensitat del pic d'interacció creix amb la concentració).

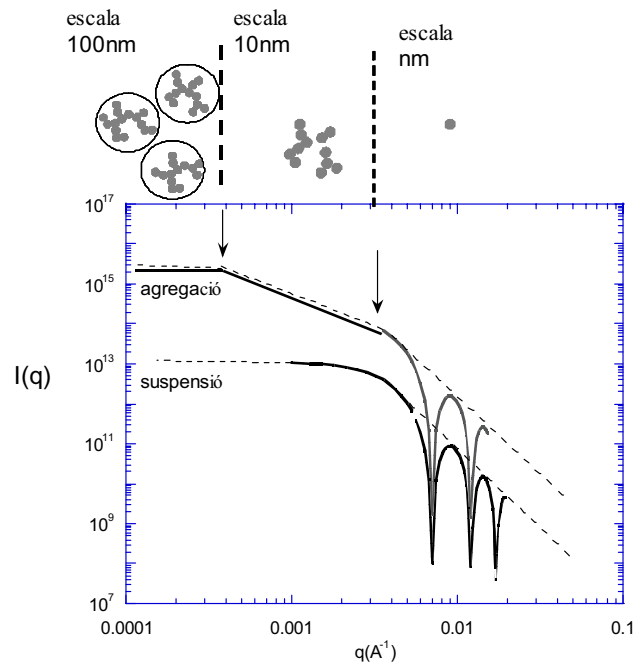


Figura 13. Efecte de l'agregació de partícules esfèriques en el perfil de SAXS.

La regió **Porod domain** presenta un decreixement important de la intensitat cap a valors d'angles 2θ grans. A més a més, les oscil·lacions i la forma de la intensitat poden donar informació del grau de polidispersitat, la rugositat de la superfície de la partícula i l'existència de microporositat.

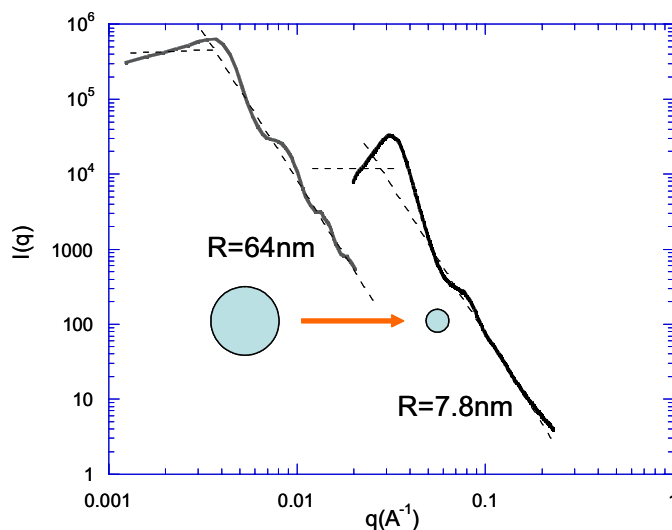


Figura 14. Influència de la mida de partícula en el perfil de SAXS (s'observa un desplaçament del perfil cap a q més altes quan el radi de la partícula R disminueix).

Per últim es comentarà una altra tècnica de microscòpia electrònica, que ens permet la visualització microscòpica de les mostres amb un alt poder de resolució. És l'anomenada Microscòpia Electrònica d'Escombrat (**SEM, Scanning Electron Microscopy**) i utilitza un feix d'electrons d'elevada energia per tal d'estudiar els objectes a escala molt petita. Les principals possibilitats que ofereix aquesta tècnica són:

- Topografia: ens dona informació de l'aspecte superficial i la textura i està directament relacionat amb les propietats de duresa i reflexivitat.
- Morfologia: podem estudiar la forma i mida de les partícules i es pot relacionar amb la ductilitat i reactivitat del material.

En la present Tesi Doctoral, s'ha fet servir aquesta tècnica, en alguns casos només, per obtenir informació de l'aspecte superficial. Consisteix en fer incidir a la mostra un feix d'electrons tot rastrejant la superfície de la mostra a observar. Aquest bombardeig d'electrons provoca l'aparició de diferents senyals, que captats amb els detectors adequats, ens proporcionen informació sobre la naturalesa de la mostra. Els senyals més estudiats són els dels electrons secundaris (originàriament estaven lligats a l'espècie, però escapen en rebre l'energia suficient de la interacció amb el raig incident), els dels retrodispersats (procedeixen del feix incident que rebota) i els dels raigs X.

Una de les grans avantatges del SEM és el fet que la major part de les mostres es poden examinar sense gairebé preparació (exceptuant el material biològic). Els

requisits són que no hi hagi la presència de líquids, la mostra ha d'estar seca i a més a més ser conductora del corrent elèctric. El gruix de la mostra no és un inconvenient com en el cas de la microscòpia per transmissió (TEM).

Pràcticament totes les mostres no conductores examinades en un microscopi electrònic d'escombrat s'han de recobrir amb una pel·lícula d'un material conductor (normalment un film de plata) per eliminar o reduir la càrrega elèctrica que es crea ràpidament a la superfície de la mostra no conductora quan s'escombra amb un feix d'electrons d'alta energia.

II.1.3.2. Tècniques que permeten determinar la composició de la nanopartícula

A part del nucli metàl·lic, s'ha de considerar la composició de la superfície. Això inclou les molècules o lligands adsorbits a la superfície que estableixen les nanopartícules. La composició global del col·loide s'estudia mitjançant tècniques convencionals: **Ressonància Magnètica Nuclear** (comprovar la presència del lligand al voltant del centre metàl·lic), **Espectroscòpia d'Infraroig**, **Anàlisi Elemental** (ICP, *Inductively-Coupled Plasma*, per determinar el % en metall), **Espectroscòpia Ultraviolat-Visible**. Aquesta última és particularment efectiva en el cas de que el plasmó superficial del metall de la nanopartícula es trobi en l'espectre del visible. L'estudi de la posició i forma del plasmó ens pot aportar informació sobre el grau d'agregació del clúster i canvis en la composició, mida i forma de la partícula.

L'aplicació de la Ressonància Magnètica Nuclear (tant en solució com en estat sòlid) per l'estudi de les molècules adsorbides a la superfície de la partícula és molt important sobretot en el camp de la catàlisi heterogènia.

L'anàlisi termogravimètrica (**TGA**, *ThermoGravimetric Analysis*) mesura la pèrdua de pes (en %) de la mostra vers la temperatura, la primera derivada defineix molt bé la temperatura en les inflexions de la corba, i l'anàlisi serveix per saber el percentatge de part orgànica de la mostra i el seu comportament amb la temperatura.

Una altre tècnica és l'**Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)** que ens permet obtenir informació sobre la composició química de la superfície d'un material fins a la profunditat d'uns 5 nm, així com l'entorn químic de l'àtom, és a dir, el tipus d'enllaç. Permet saber l'estat d'oxidació del metall.

Segons el principi de fotoemissió, quan un àtom absorbeix un fotó aquest guanya una quantitat d'energia $h\nu$. Si l'energia incident és prou alta per superar la

funció de treball Φ , com és el cas de l'XPS, es poden emetre electrons (ionització) de les capes internes de l'àtom. Aquest electró arrancat escapa de l'àtom i el detector en mesura la seva energia cinètica (K) i a partir de l'equació del balanç d'energia que a continuació es mostra, es pot calcular l'energia d'enllaç E_b . Aquesta energia és pròpia de cada àtom i es veu afectada per l'entorn químic que l'envolta.

$$h\nu = K + E_b + \Phi$$

Així doncs, la mostra és sotmesa a un feix de raigs X. El fotó X ionitzarà l'àtom que troba. L'absorció d'un fotó condueix a l'emissió d'un fotoelectró, l'energia del qual és característica de l'element. Els pics de l'espectre fotoelectrònic poden ser atribuïts a àtoms específics.

En el cas de tenir nanopartícules bimetal·liques és necessari saber si totes les partícules tenen la mateixa composició o com es reparteixen dos materials a l'interior de la partícula. Els mètodes que ens permetran respondre a aquestes preguntes han de ser sensibles a les diferències locals de composició a escala nanomètrica. Doncs existeix l' **Espectroscòpia de Raigs X en Dispersió d'Energia (EDX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)**, que ens dóna un espectre de la representació de l'anàlisi químic de la mostra, dient-nos quins elements hi són presents i la seva proporció aproximada. En aquesta tècnica, es bombardeja partícules individuals, en el microscopi electrònic, amb un feix d'electrons monocinètics d'una energia d'algunes centenes de keV, que interacciona amb la mostra perdent energia. L'espectroscòpia de raig X (EDX) estudia la desexcitació dels àtoms de la mostra per emissió de raig X. La seva energia és característica dels àtoms excitats presents i la intensitat de les emissions és proporcional a la concentració dels elements presents a la partícula. És una tècnica associada al TEM.

II.1.4. Aplicacions de les nanopartícules metàl·liques

Hi ha una gran quantitat de publicacions dedicades a les aplicacions dels sistemes col·loïdals en els camps de la biologia, la física i la química. A títol representatiu, sense ser exhaustiu, cal destacar l'ús dels nanoclusters, en biologia, com a receptors moleculars,⁹³ biosensors⁹⁴ i pel diagnòstic de certes malalties.⁹⁵ Degut a les seves propietats físiques es troben aplicacions interessants dins del camp de la

⁹³ Storhoff, J.J.; Elghanian, R.; Mucic, R.W.; Mirkin, C.A.; Letsinger, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959.

⁹⁴ a) Glynou, K.; Ioannou, P.C.; Christopoulos, T.K.; Syriopoulou, V. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4155-4160. b) Zhu, M.-Q.; Wang, L.Q.; Exarhou, J.; Li, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2656-2657.

⁹⁵ Zhao, H.Q.; Lin, L.; Li, J.R.; Tang, J.A.; Duan, M.X.; Jiang, L. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 321-323.

física.⁹⁶ Concretament en micro- i nanoelectrònica,⁹⁷ magnetisme,⁹⁸ com a semiconductors,⁹⁹ nanocondensadors¹⁰⁰ i en general en la ciència de materials.¹⁰¹

En el camp de la química les nanopartícules s'utilitzen com a electrocatalitzadors en "*Fuel Cell Technology*".¹⁰² Però l'aplicació més important és en el camp de la catàlisi.¹⁰³ Cal destacar que els clústers i col·loides presenten una sèrie de possibilitats úniques tant per la catàlisi homogènia (solubilizats) com per la heterogènia (dipositats sobre un suport), degut principalment a la seva gran àrea superficial i al fet de que a la superfície es troba un alt percentatge d'àtoms. Nanopartícules de metalls de transició catalitzen hidrosililacions;¹⁰⁴ hidropiròlisi i hidrogenòlisi;¹⁰⁵ oxidació de CO i CO/H₂;¹⁰⁶ acetoxilació oxidativa;¹⁰⁷ però on es troben més exemples són en reaccions d'hidrogenació,¹⁰⁸ i de formació d'enllaços C-C.¹⁰⁹

Pel que fa a les hidrogenacions, entre elles cal destacar la d'olefines¹¹⁰ i la d'arens.¹¹¹ També cal esmentar alguns exemples únics de la versió asimètrica.¹¹²

⁹⁶ a) Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, 271, 933. b) Schön, G.; Simon, U. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 101. c) Fendley, J.; Schlamp, M.P.; Alivisatos, A.P. *Nature* **1994**, 370, 354. d) Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 27. e) Wang, Z.L. *Adv. Mat.* **1998**, 10, 13.

⁹⁷ a) Zhong, Z.; Wang, D.; Cui, Y.; Bockrath, R.W.; Lieber, C.M. *Science* **2003**, 302, 1377-1380. b) Schmid, G.; Beyer, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 835. c) Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Kiely, C.J. *Adv. Mat.* **1995**, 7, 795.

⁹⁸ a) Eason, K.A.; Klambunde, 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.

⁹⁹ a) Liz-Marzan, L.M.; Mulvaney, P. *New J. Chem.* **1998**, 1285. b) Pileni, M.P. *New J. Chem.* **1998**, 22, 693. c) Schmid, G.; Bäuml, M.; Beyer, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 182-184.

¹⁰⁰ Pietron, J.J.; Hicks, J.F.; Murray, R.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5565.

¹⁰¹ *Nanotechnology, Molecularly Designed Materials*, Ed. G.-M. Chow i K.E. Gonsalves, ACS Symposium Series 622, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.

¹⁰² a) Maye, M.M.; Lou, Y.; Zhong, C.-J. *Langmuir* **2000**, 16, 7520. b) Zhao, M.; Crooks, R.M. *Adv. Mat.* **1999**, 11, 217. c) Service, R.F. *Science* **1999**, 285, 682-685. d) Petrow, H.G.; Allen, R.J. (to Prototech Comp.), US 4,044,193 (August 23, **1977**). e) Watanabe, M.; Motoo, S. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, 60, 267-273. f) Bockris, J.O'M.; Wroblowa, H. *J. Electroanal. Chem.* **1964**, 7, 428-451.

¹⁰³ a) Lewis, L.N., *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693-2730. b) Aiken, J.D.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 145, 1-44. c) Bönnemann, H.; Richards, R.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480. d) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757-3778.

¹⁰⁴ Stein, J.; Lewis, L.N.; Gao, Y.; Scott, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693-3703.

¹⁰⁵ Wilcoxon, J.P.; Martino, T.; Klavetter, E.; Sylwester, A.P. *Nanophase Mater.* **1994**, 771-780.

¹⁰⁶ Schmid, G.; Noeske, M.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.; Britz, P.; Brijoux, W.; Bönnemann, H. *Langmuir* **1997**, 13, 2591.

¹⁰⁷ Vargaftik, M.N.; Zargorodnikov, V.P.; Stolarov, I.P.; Moiseev, I.I.; Kochubey, D.I.; Likholobov, V.A.; Chuvilin, A.L.; Zamaraev, K.I. *J. Mol. Catal.* **1989**, 53, 315-348.

¹⁰⁸ Lin, Y.; Finke, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8335-8353.

¹⁰⁹ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 638-643.

¹¹⁰ Toshima, N. *Nanoscale Materials* **2003**, 79-96.

¹¹¹ Widegren, J.A.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A*. **2003**, 191, 187-207.

Dins de les reaccions de formació d'enllaços C-C, les nanopartícules de pal·ladi són les més utilitzades, majoritàriament per reaccions de tipus Mizoroki-Heck i acoblament creuat de Suzuki. També es troba algun exemple de reaccions tipus Stille, acoblaments de Sonogashira, hidrocarbonilació d'olefines, acoblaments aromàtics, hidrodechlorinació de tetraclorometà i algun cas d'al·lilacions Tsuji-Trost. Pel que fa a altres metalls s'han descrit nanopartícules de cobalt com a catalitzadors de la reacció de Pauson-Khand, nanopartícules de níquel per cicloadicions [3+2] i nanopartícules de rodi per la carbonilació del metanol.

Com ja s'ha comentat en el capítol I, el problema de la recuperació-reutilització del catalitzador és un tema que preocupa i és d'interès per a la recerca científica. Existeixen força exemples de recuperació de nanopartícules utilitzades en catàlisi heterogènia (on els clústers estan suportats sobre un material de sílice mesoporosa, alumina, òxid de titani, etc), però en catàlisi homogènia fins fa cinc anys gairebé no hi havia exemples on es recuperessin les nanopartícules de manera efectiva. Crooks va ser el pioner, recuperant i reutilitzant nanopartícules de pal·ladi encapsulades en dendrímers fluorats¹¹³. Recentment han aparegut altres exemples de recuperació en catàlisi homogènia per la formació d'enllaços C-C, en reaccions tipus Heck¹¹⁴, Suzuki¹¹⁵, Pauson-Khand¹¹⁶ i alquilació al·lílica¹¹⁷.

Per un altre cantó, dins el nostre grup d'investigació, Silvia Villarroya també va posar el seu granet de sorra en aquest camp¹¹⁸. Va aconseguir el primer material catalític recuperable, soluble en fase fluorada i lliure de fosfines format per

¹¹² a) Bönnemann, H.; Braun, G.A. *Angew. Chem. Ed. Int. Eng.* **1996**, *35*, 1992. b) Köhler, J.V.; Bradley, S.S. *Langmuir* **1998**, *14*, 2730. c) Jansat, S.; Gómez, M.; Philippot, K.; Muller, G.; Guiu, E.; Claver, C.; Castellón, S.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592-1593.

¹¹³ a) Chechik, V.; Crooks, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 1243. b) Yeung, L.K.; Crooks, R.M. *Nanoletters* **2001**, *1*, 14.

¹¹⁴ a) Bosman, A.W.; Vestberg, R.; Heumann, A.; Fréchet, J.M.J.; Hawker, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 715. b) Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdari, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127. c) Galow, T.H.; Drechsler, U.; Hanson, J.A.; Rotello, V.M. *Chem. Commun.* **2002**, 1076. d) Choudary, B.M.; Chowdari, N.S.; Jyothi, K.; Kumar, N.S.; Kantam, M.L. *Chem. Commun.* **2002**, 586. e) Gladysz, J.A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1993. f) Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3529. g) Deshmukh, R.R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K.V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544. h) Christensen, J.B. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 499. i) Zhao, F.; Bhanag, B.M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843. j) Ding, J.H.; Gin, D.L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 22. k) Walter, J.; Heiermann, J.; Dyker, G.; Hara, S.; Shioyama, H. *J. Catal.* **2000**, *189*, 449.

¹¹⁵ a) Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdari, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127. b) Kim, S.-W.; Kim, M.; Lee, W.Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642.

¹¹⁶ a) Kim, S.-W.; Son, S.U.; Lee, S.S.; Chung, Y.K. *Chem. Commun.* **2001**, 2212. b) Son, S.U.; Lee, S.I.; Chung, Y.K.; Kim, S.-W.; Hyeon, T. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 277. c) Son, S.U.; Park, K.H.; Chung, Y.K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3983.

¹¹⁷ Park, K.H.; Son, S.U.; Chung, Y.K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4361.

¹¹⁸ a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524-4528. b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.*, **2002**, 60-61.

nanopartícules de Pd(0), actiu en les reaccions d'acoblament creuat de Suzuki i reaccions de Mizoroki-Heck.

II.1.5. Nanopartícules metàl·liques solubles en fase fluorada

Compostos orgànics total o altament fluorats també poden estabilitzar nanopartícules,¹¹⁹ tot i la feble afinitat de les cadenes carbonades perfluorinades amb qualsevol material i amb elles mateixes.¹²⁰ Així, polímers com el Nafion® (un àcid sulfònic format per un polímer d'òxid de perfluoropropilè) o politetrafluoroetilens (PFTE), i dendrímers fluorats en la seva superfície, han estat descrits com agents estabilitzants, probablement per inclusió del metall nanoparticulat en els intersticis del polímer,¹¹⁹ o en el cor no-fluorat del dendrímer.¹²¹ Tot i que hi ha qui segueix argumentant que els polímers actuen estabilitzant pels múltiples grups funcionals que presenten (veure R.G. Finke en *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications*; Feldheim, D.L., Foss, C.A.Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**).

Altres agents estabilitzants altament fluorats actuen pels mecanismes clàssics d'estabilització. Entre ells, tiols $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2-SH$ (on $n= 6, 8$)¹²² i anions $C_nF_{2n+1}-COO^-$ ($n= 11-17$)¹²³ tenen l'habilitat estabilitzant pròpia pels grups SH i carboxilat coordinant. Per un altre cantó, tensioactius polifluorats han estabilitzat nanopartícules en l'aigua d'una emulsió aigua-en- CO_2 ; sembla que l'estabilització està causada per la part polar hidrofílica i no per la part polifluorada, que és la que dona solubilitat en el CO_2 .¹²⁴

Un cas diferent és el que descriu Klabunde on nanopartícules d'or del rang 3.4-5.0 nm, formades per deposició del metall en fase vapor, són estabilitzades per la *tris-*

¹¹⁹ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Fluorous Nanoparticles*. En *Handbook of Fluorous Chemistry*; Gladysz, J. A., Curran, D. P., Horváth, I. T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim. **2004**

¹²⁰ *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*; Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, J.C., Ed. Plenum Press: New York, 1994.

¹²¹ a) Crooks, R.M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L.K. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181-190. b) Crooks, R.M.; Lemon III, B.I.; Sun, L.; Yeung, L.K.; Zhao, M. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, 81-135.

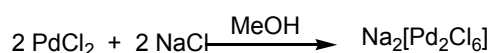
¹²² a) Shah, P.S.; Holmes, J.D.; Doty, R.C.; Johnston, K.P.; Korgel, B.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4245-4246. b) Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Adv. Mat.* **2001**, *13*, 140-142. c) Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir* **2001**, *17*, 2291-2293.

¹²³ Lee, S.J.; Han, S.W.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2002**, 442-443.

¹²⁴ a) Ji, M.; Chen, X.; Wai, C.M.; Fulton, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2631-2632. b) Ohde, H.; Hunt, F.; Wai, C.M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4130-4135. c) Ohde, H.; Wai, C.M.; Kim, H.; Kim, J.; Ohde, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4540-4541.

perfluorotributilamina $N(C_4F_9)_3$.¹²⁵ El mecanisme pel qual l'amina perfluorada no-bàsica estabilitza les nanopartícules es desconeix.

Des de fa temps, el nostre grup d'investigació estava interessat en la catàlisi bifàsica fluorada i en l'obtenció de catalitzadors solubles en fase fluorada. Es volia desenvolupar un sistema catalític de Pd(0) lliure de fosfines basat en un derivat de la dibencilidenacetona que incorporés cadenes perfluorades (dba-R_F) (**figura 15**). Per tal d'obtenir el complex Pd(dba-R_F)₂ s'havia seguit el procediment descrit per la preparació del complex bis(dibenzilidenacetona)paladi(0)¹²⁶ basat en la reducció de clorur de pal·ladi(II) amb metanol a 60°C i en presència del lligand (**esquema 23**).



Esquema 23. Proposta per la preparació de la Pd(dba-R_F)₂.

Tot i així no es va obtenir el complex esperat sinó un sòlid negre, les dades espectroscòpiques (¹H-NMR, IR) del qual eren idèntiques a les del lligand, cosa que indicava l'absència de la coordinació del metall al doble enllaç carboni-carboni. La microscòpia electrònica de transmissió va confirmar la presència de nanopartícules (4-5 nm). L'estabilització de nanopartícules de Pd(0) no és exclusiva pel lligand dba-R_F. A la **figura 15a** estan representats altres compostos polifluorats que en el grup de recerca s'ha demostrat que funcionen com estabilitzants.

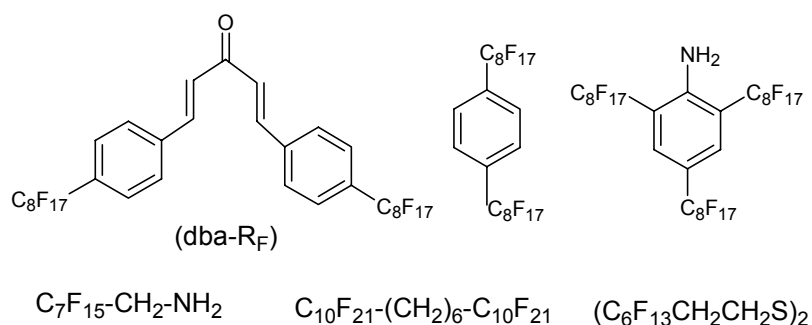


Figura 15a. Compostos polifluorats que estabilitzen nanopartícules de Pd(0).

¹²⁵ a) Zuckerman, E.B.; Klabunde, K.J.; Olivier, B.J.; Sorensen, C.M. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 12-14. b) Klabunde, K.J.; Youngers, G.; Zukerman, E.J.; Tan, B.J.; Antrim, S.; Sherwood, P.M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 227-260.

¹²⁶ Rettig, M.F.; Maitlis, P.M. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 110-111.

Tanmateix s'han assajat altres compostos polifluorats (**figura 15b**) que no estabilitzen les nanopartícules. No se sabia les raons del diferent comportament d'aquests lligands, però finalment s'ha atribuït a la insolubilitat de les sals iòniques i als baixos punts de fusió dels lligands, ja que s'ha observat que els líquids no acostumen a estabilitzar sinó hi ha la presència de forts grups estabilitzants.

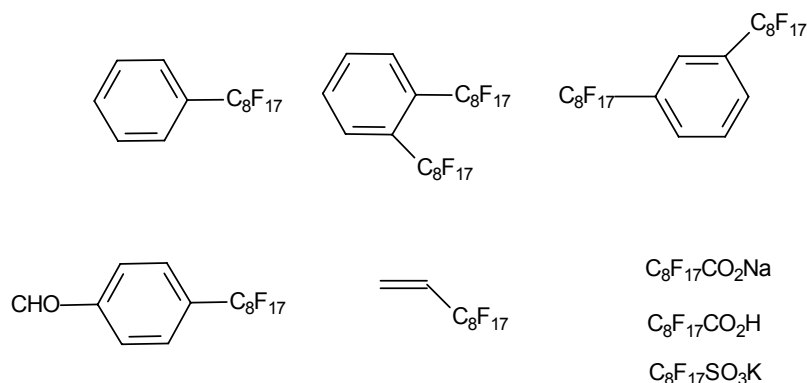
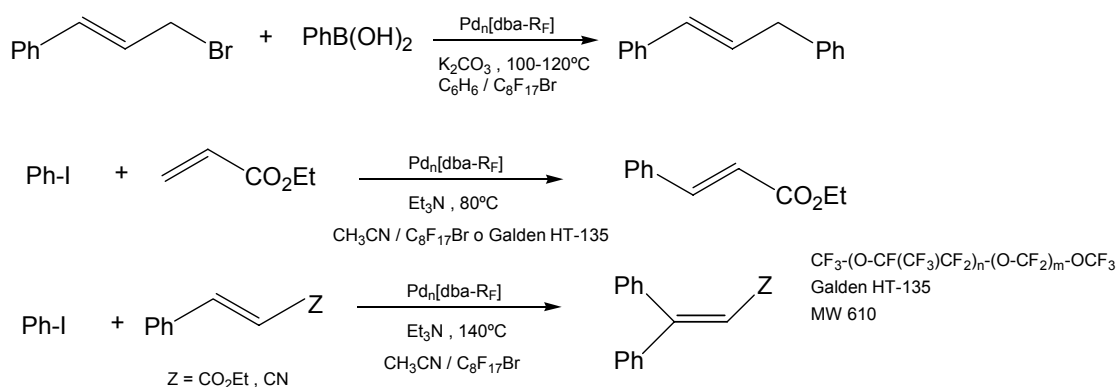


Figura 15b. Compostos polifluorats que no estabilitzen nanopartícules de Pd(0).

La suma dels percentatges de tots els elements en les nanopartícules estabilitzades per aquests lligands s'aproximava al 100% indicant que els lligands eren els únics constituents de la capa estabilitzadora i el seu espectre de IR idèntic al de l'estabilitzant.

Aquests nous materials eren solubles en fase fluorada i es va estudiar la seva activitat catalítica en condicions de catàlisi bifàsica fluorada en alguns acoblaments creuats de tipus Suzuki i reaccions Mizoroki-Heck (**esquema 24**). Només el sistema Pd_n[dba-R_F] es va mostrar efectiu pel que fa a la recuperació dels catalitzadors.



Esquema 24. Reaccions de Suzuki i Mizoroki-Heck catalitzades per nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per dba-R_F.

Així doncs, s'havien preparat nanopartícules de pal·ladi per reducció del clorur de pal·ladi(II) en metanol a 60°C en presència de clorur sòdic i els compostos de la **figura 15a**. El clorur sòdic forma el complex iònic $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ més soluble que PdCl_2 . La posterior addició d'acetat sòdic indueix la precipitació del material.

En el moment que es van obtenir nanopartícules es va establir un protocol per tal d'assegurar la presència dels nanoclusters, comprovar que el compost fluorat era la única substància orgànica present en el material i que aquest no patia cap modificació significant. El protocol inclou els següents passos per cada material:

- i.- Determinació del punt de descomposició.
- ii.- Enregistrament de l'espectre d'IR.
- iii.- Enregistrament de l'espectre de NMR
- iv.- Determinació de l'anàlisi elemental per tots els possibles elements.
- v.- Comprovar que la suma de tots els percentatges dels elements es pròxim a 100%.
- vi.- Anàlisi TEM per determinar la mida de les partícules.
- vii.- Efectuar el p-XRD o ED per evidenciar l'estat d'oxidació 0 del metall.

En casos on es considerava oportú la caracterització s'ampliava emprant altres tècniques com poden ser: UV-Vis, WAXS, SAXS, SEM, TGA.

II.2.- OBJECTIVES

With the precedents before presented the objectives of this chapter II were:

1. To extend the use of polyfluorinated compounds which are good stabilizers of palladium(0) nanoparticles for the preparation of ruthenium(0), gold(0) and platinum(0) nanoparticles.
2. To test new methods for the preparation of palladium(0) nanoparticles stabilized by heavily polyfluorinated compounds and to improve the knowledge of the process.

During this work other unexpected objective appeared:

3. To search alternative routes to synthesize 1,5-bis(4,4'-bis(perfluorooctyl)phenyl)-1,4-pentadien-3-one, **20**.

II.3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

II.3.1. Preparació de compostos polifluorats senzills.

En primer lloc es va requerir sintetitzar alguns compostos polifluorats senzills, necessaris per assolir l'objectiu de preparar nanopartícules metàl·liques estabilitzades per aquestes molècules fluorades, tal com es veurà en el pròxim apartat.

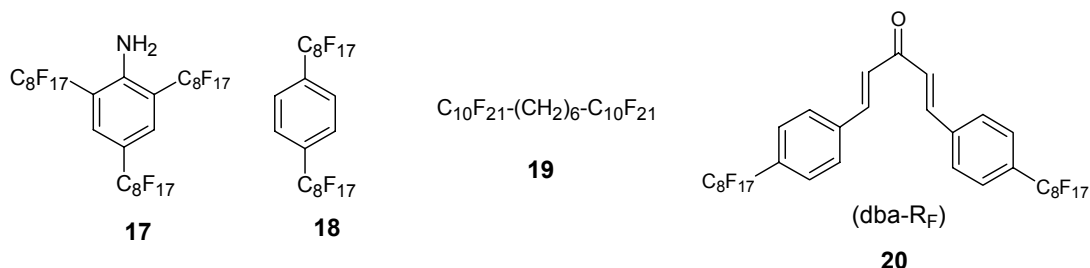
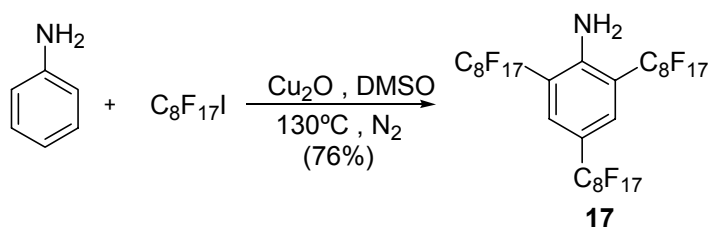


Figura 16. Compostos polifluorats senzills com a estabilitzants de nanopartícules.

Varem proposar-nos preparar 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina **17**, 1,4-bis(perfluorooctil)benzè **18**, el polifluorohidrocarbur tribloc **19** i 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona **20** (dba- R_F) segons els mètodes descrits (**figura 16**).

II.3.1.1. Preparació de 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17**

El compost **17**¹²⁷ (**esquema 14**) es va sintetitzar per perfluoroalquilació directa de l'anilina amb excés de iodur de perfluorooctil en presència d'òxid de coure(I) en DMSO a 130°C, amb un 76% de rendiment.

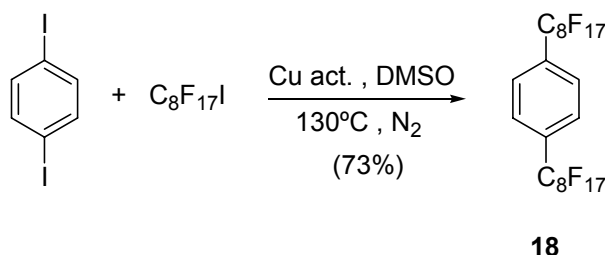


Esquema 25. Perfluoroalquilació directa de l'anilina promoguda per òxid de coure(I).

¹²⁷ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Synlett* **1999**, 12, 1996-1998.

II.3.1.2. Preparació de 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**

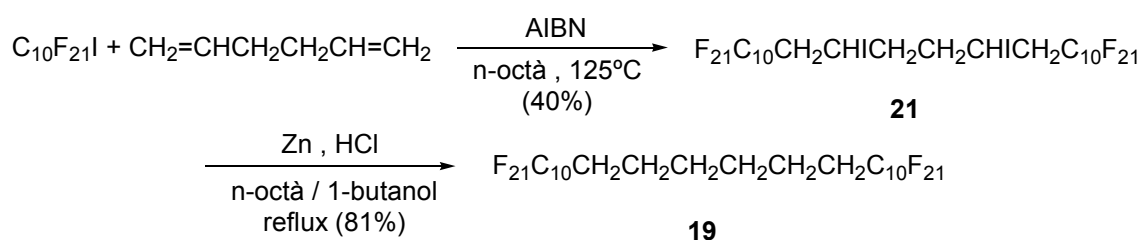
Per preparar l'isòmer *para* **18** es va seguir el mètode clàssic de perfluoroalquilació descrita per McLoughlin i Thrower¹²⁸ a partir de iodurs aromàtics i iodurs de perfluoroalquil amb coure activat en DMSO a 130°C (**esquema 26**), tal com descriuen Schulte i Rabolt,¹²⁹ amb un rendiment del 73%



Esquema 26. Acoblament tipus Ullman entre 1,4-diiodobenzè i iodur de pefluorooctil.

II.3.1.3. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, **19** i vies alternatives

El compost **19** va ser descrit per primer cop per la doctora Silvia Villarroya a la seva tesi doctoral, inspirant-se en una síntesi de Twieg i Rabolt¹³⁰ d'un compost homòleg (**esquema 27**). L'addició radicalària, induïda per AIBN, del iodur de perfluorodecil als dobles enllaços olefínics de l'1,5-hexadiè va donar el compost diiodat **21** (40% de rdt). La reducció dels enllaços C-I es va dur a terme amb zinc en medi àcid a reflux d'una mescla de n-octà/1-butanol, rendint el compost **19** (81%).



Esquema 27. Síntesi en dos passos del compost **19**.

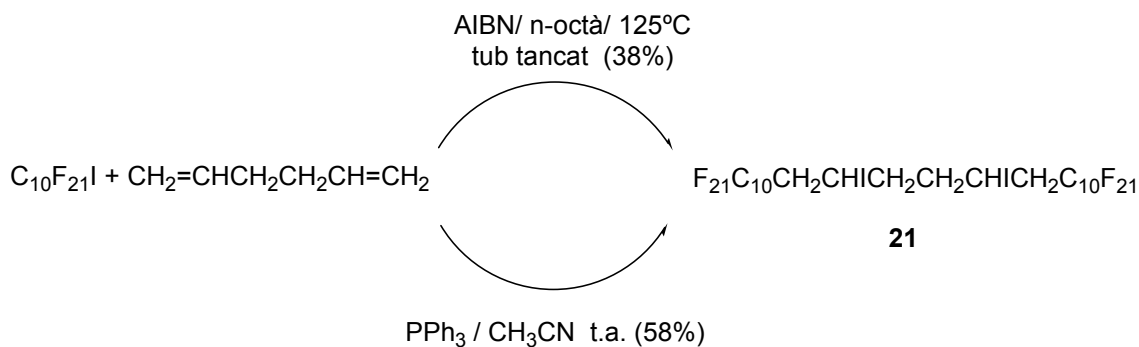
Per tal d'optimitzar el rendiment del primer pas es va decidir fer la reacció dins un reactor tancat, però no es van millorar els resultats ja obtinguts (**esquema 28**). Una

¹²⁸ McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5921-5940.

¹²⁹ Schulte, A.; HallMark, V.M.; Song, K.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3901-3905.

¹³⁰ Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1806-1811.

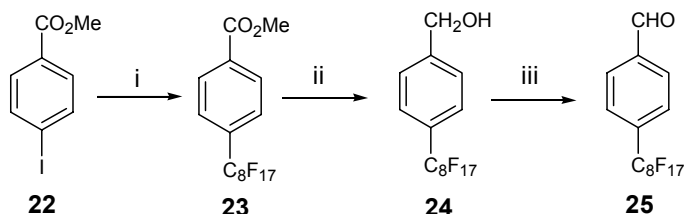
altre alternativa assajada va ser l'addició de iodur de perfluorodecil a 1,5-hexadiè catalitzada per trifenilfosfina en el si d'acetonitril a temperatura ambient, obtenint **21** amb un 58% de rendiment (**esquema 28**). Aquest mètode s'havia posat a punt en els nostres laboratoris amb altres substrats.¹³¹



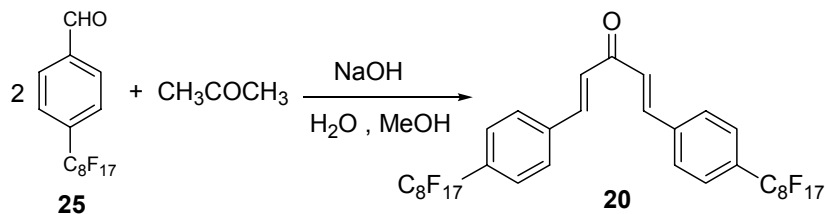
Esquema 28. Mètodes alternatius a la preparació de **21**.

II.3.1.4. Preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, **20** i vies alternatives

Per preparar la dba- R_F , **20**¹³² es va seguir la ruta sintètica que es representa a l'**esquema 29**, utilitzada anteriorment en els nostres laboratoris.



Condicions: i) Cu act., $C_8F_{17}I$, DMSO, 130°C ii) $LiAlH_4$, Et_2O iii) MnO_2 , $CHCl_3$, reflux



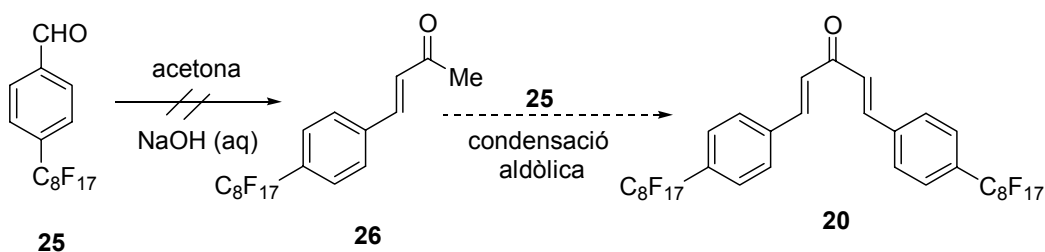
Esquema 29. Ruta sintètica per la preparació de **20** (dba- R_F).

¹³¹ Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallibera, A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4061-4065.

¹³² Villarroya, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**, p.197-200.

Es va partir de 4-iodobenzoat de metil, **22**, obtingut al fer reaccionar l'àcid 4-iodobenzoic amb sulfat de dimetil en acetona a reflux, en presència de carbonat potàssic (95% de rdt.). L'acoblament de **22** amb iodur de perfluorooctil en presència de coure activat en DMSO a 130°C, va donar 4-perfluorooctilbenzoat de metil, **23**, (89% de rdt). La reducció de l'éster **23** a l'alcohol 4-perfluorooctilbenzàlic, **24**, amb hidrur d'alumini i liti en éter dietílic anhidre (74% de rdt), seguit de l'oxidació a aldehyd amb òxid de manganès(IV) en cloroform va donar el producte **25** (65% de rdt). En certes ocasions, quan era necessari purificar **25**, s'observava com el grup aldehyd s'oxidava fàcilment a àcid, cosa que dificultava la seva purificació. La síntesi del 4-perfluorooctilbenzaldehyd, **25**, havia estat descrita¹³³ sense esmentar aquests inconvenients. La condensació aldòlica de dos equivalents de **25** amb un d'acetona va donar dba-R_F **20**, però juntament amb impureses no identificades. La purificació de **20** no va ser possible de cap de les maneres, i per tant, a fi d'aconseguir el producte pur, es va pensar de sintetitzar-lo per una altre ruta alternativa que fos més reproducible.

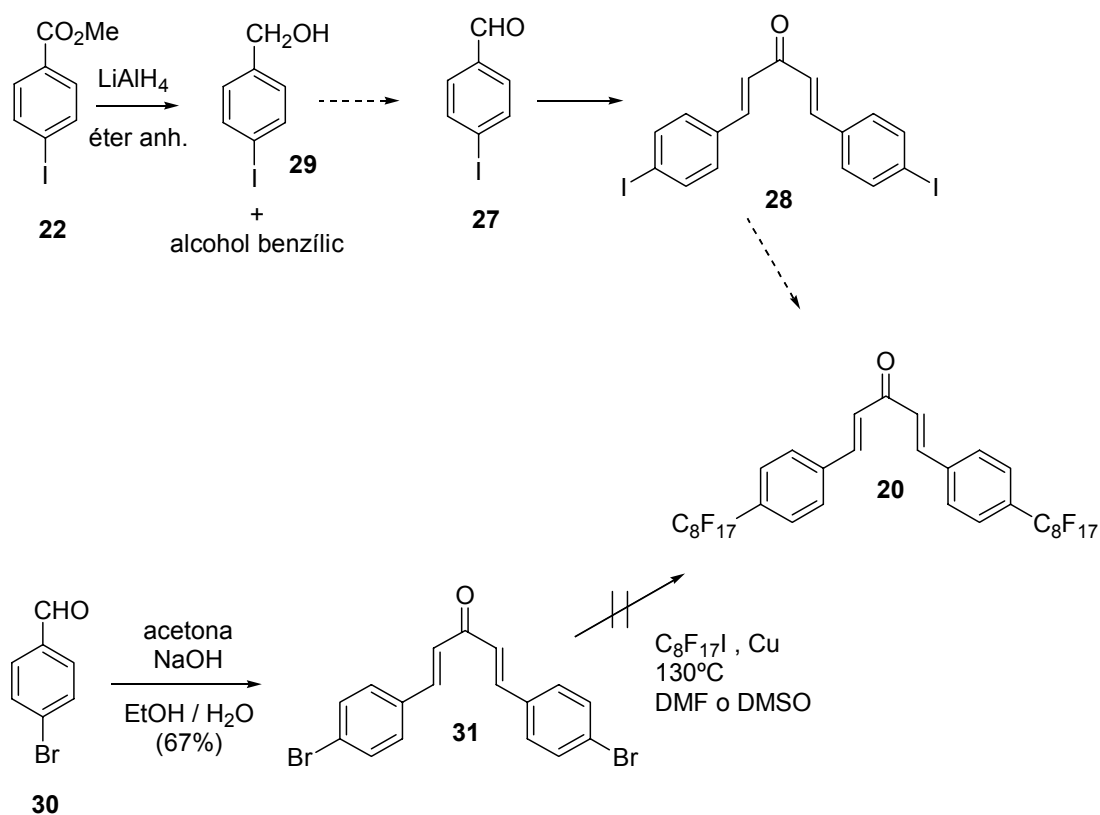
La via alternativa A que es va considerar consistia en fer la condensació aldòlica en dos passos (**esquema 30**). Es va assajar la condensació fent reaccionar **25** (4.54 mmol) amb un excés d'acetona (136 mmol) i una dissolució aquosa de NaOH (3 mL, 1.25 M) sota agitació a temperatura ambient durant 19 hores. No es va obtenir la 4-perfluorooctilbenzilidenacetona, **26**, esperada sinó una mescla complexa.



Esquema 30. Intent de preparació de **20** per condensació aldòlica en dos passos (VIA A).

La insolubilitat de l'aldehyd **25** en el medi de reacció era un dels problemes en la preparació de **20**, per tant l'alternativa B va consistir en fer reaccionar l'acetona amb dos equivalents de 4-iodobenzaldehyd **27**, obtenint així la 4,4'-diiododibenzilidenacetona, **28**, (dba-I), per després obtenir **20** mitjançant el mètode clàssic de perfluoroalquilació descrit per McLoughlin i Thrower substituint els iodis per cadenes perfluoroalquílques (**esquema 31**).

¹³³ Pozzi, G.; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17, 6145-6162.



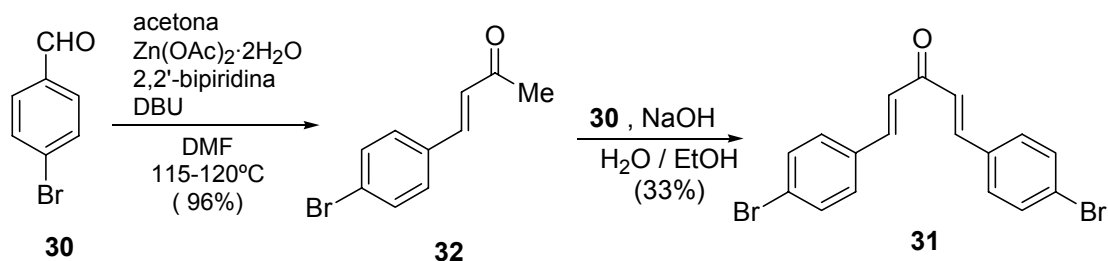
Esquema 31. Síntesi de **20** que il·lustra la via B

L'aldehyd **27** és comercial, però molt car, així que varem intentar preparar-lo a partir de l'alcohol **29** corresponent. Es va assajar la reducció de 4-iodobenzoat de metil, **22**, (15.9 mmol) amb LiAlH_4 (31.3 mmol) en éter anhidre (100 mL) a temperatura ambient. Es va obtenir el producte **29** impurificat amb l'alcohol benzílic resultant de reducció de l'enllaç C-I, així que es va abandonar aquesta via i es va decidir finalment comprar **27**.

Per un altre cantó, es coneixia que la reacció d'acoblament descrita per McLoughlin i Thrower a vegades també funcionava amb bromurs d'aril. Per tant l'altre possibilitat era, a partir del 4-bromobenzaldehyd, **30**, comercial, sintetitzar la 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, **31**, i assajar la seva perfluoroalquilació (**esquema 31**). Amb les condicions clàssiques d'hidròxid sòdic en aigua i etanol es va aconseguir la preparació de la dba-Br **31** per condensació entre l'acetona i l'aldehyd **30** (67% de rdt). No va ser tant neta la condensació aldòlica de **27** amb acetona, que va donar el producte **28** impurificat. No va ser possible la seva purificació ni per recristal·lització

amb diferents dissolvents ni per cromatografia en columna i ja no es va assajar el següent pas per obtenir **20** a partir de **28**. Tot i així, la reacció d'acoblament entre dba-Br **31** i el iodur de perfluorooctil en DMSO sota agitació mecànica a 130°C en presència de Cu activat, no va donar el producte esperat **20** sinó una mescla complexa. Es va intentar repetir l'experiment canviant el DMSO per la DMF, que és menys oxidant, i es va obtenir un sòlid marró clar que per ¹H-RMN semblava el producte de monoperfluoroalquilació, però amb un espectre de EM que no concordava amb aquest producte. Degut a aquestes dificultats es va decidir canviar de ruta alternativa.

Es va tornar a insistir en la via de la condensació aldòlica en dos passos. A la bibliografia Irie i Watanabe¹³⁴ descriuen condensacions aldòliques d'aldehids i cetones catalitzades per complexos de cations divalents de metalls de transició, formats a partir dels corresponents acetats i 2,2'-bipiridina. Abans de provar la reacció amb el costós aldehid fluorat **25**, es van fer les proves per optimitzar el mètode amb l'aldehid bromat **30**. Es va assajar, en condicions similars a les de l'article de Sensfuss¹³⁵ la reacció de **30** amb acetona en presència d'acetat de zinc(II) dihidratat, 2,2'-bipiridina i DBU en DMF a 120°C, obtenint-se la 4-bromobenzilidenacetona **32** (96% de rdt) (**esquema 32**). Aquesta reacció també es va assajar amb NMP com a dissolvent, tal com feia Sensfuss, però no millorava els resultats, requeria la mateixa temperatura que en el cas de la DMF i s'obtenia **32** amb un rendiment més baix i amb més esforç per eliminar el dissolvent. A continuació es va assajar el mateix tipus de reacció però amb l'aldehid **30** i la cetona **32**. El resultat va ser l'obtenció d'una mescla complexa on encara s'observaven productes de partida. Abans de desistir es va provar d'assajar la reacció entre **30** i **32** en les condicions clàssiques de l'aldòlica en medi bàsic i aquesta vegada sense problemes (33%) es va obtenir la dba-Br **31** (**esquema 32**).

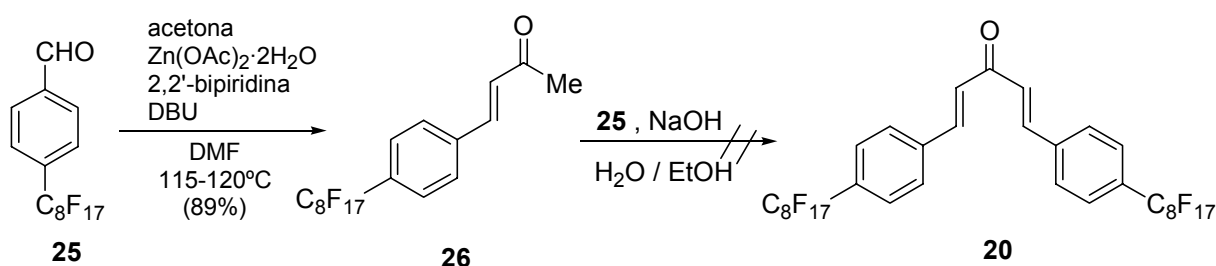


Esquema 32. Preparació de **31** per la via C

¹³⁴ Irie, K.; Watanabe, K-I. *Bull. Chem. Jpn.* **1980**, *53*, 1366-1371.

¹³⁵ Sensfuss, U. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2371-2374.

Un cop es va tenir la seqüència sintètica optimitzada pel 4-bromobenzaldehyd **30**, es va assajar amb l'aldehyd fluorat **25** (esquema 33). El primer pas va funcionar molt bé obtenint la cetona **26** (89% de rdt), però es van tenir problemes en el segon pas. Fent reaccionar l'aldehyd **25** (1.24 mmol) amb **26** (0.93 mmol) i NaOH (4.8 mmol) dissolts en etanol i aigua (20 ml/ 10 mL) amb el mateix procediment experimental que s'havia seguit en el pas de **32** a **31**, es va observar la formació d'una mescla complexa.



Esquema 33. Intent de preparació de **20** per la via C.

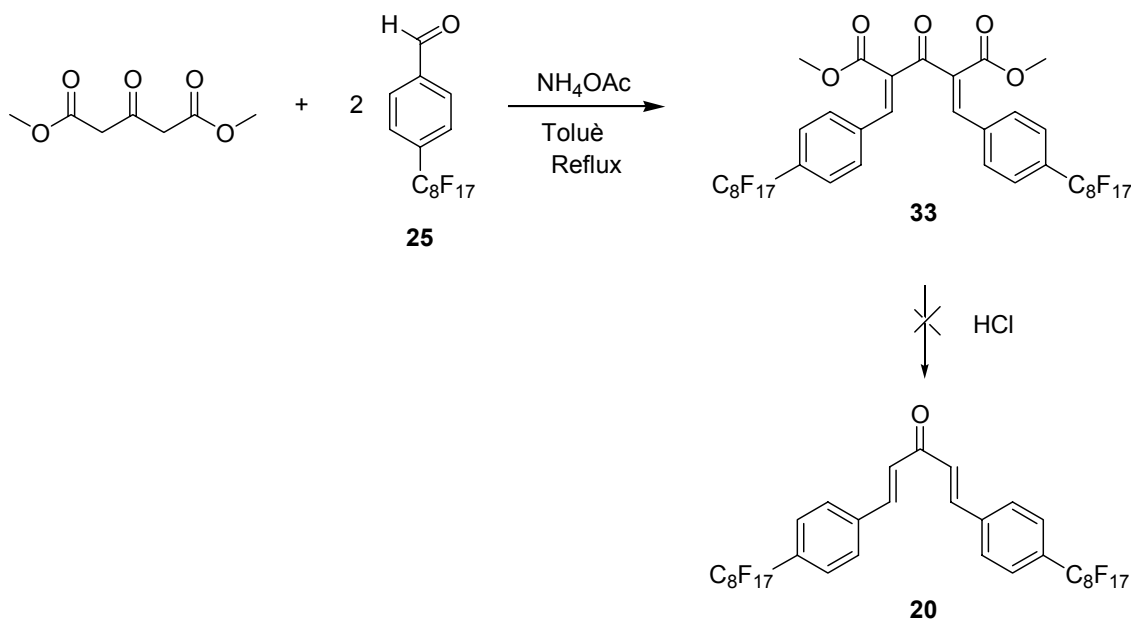
En aquest punt es va abandonar, de moment, la preparació de **20** per vies alternatives.

Posteriorment a aquest treball, el doctor James Courmarcel va fer tota una sèrie d'intents més per tal d'arribar al producte **20**. Va assajar la condensació aldòlica entre l'aldehyd **25** i l'acetona però canviant el dissolvent per tal de millorar la solubilitat de l'aldehyd (diclorometà amb DBU com a base o hidròxid de potassi en etanol i la mínima quantitat de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà), però no va observar cap traça del producte desitjat. També va assajar, sense èxit, diferents condicions per la segona etapa de la síntesi tipus C (condensació aldòlica entre **25** i **26**), que es recullen a la **taula 6**.

Taula 6. Diferents condicions assajades per la condensació de **25** amb **26**.

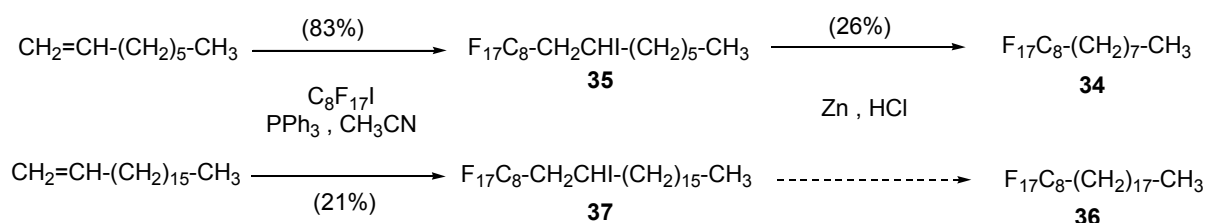
| Entrada | Condicions | Observacions |
|---------|---|---------------------------------------|
| 1 | Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O, Bipy, DBU, DMF, 120° C | Productes de partida + 20 |
| 2 | KOH, <i>i</i> -PrOH, M.S. 4 Å | Ni productes de partida, ni 20 |
| 3 | NaH, <i>i</i> -PrOH, M.S. 4 Å | Ni productes de partida, ni 20 |

En un últim intent, es va provar d'arribar a **20** per una altre ruta sintètica, D, (**esquema 34**). Aquesta consistia en la condensació de l'aldehid **25** amb acetondicarboxilat de dimetil a reflux de toluè, en presència d'acetat d'amoni, seguit de la hidròlisi i descarboxilació del diester **33**. Tot i que en el cru de reacció s'observava el producte **20**, la seva purificació no va ser possible.

**Esquema 34.** Intent de síntesi de **20** per la via D.

II.3.1.5. Preparació de nous estabilitzants fluorats

Per una altra part, en un altre moment de la tesis, va ser necessari preparar un estabilitzant amb unes certes característiques estructurals per tal de poder tenir dades sobre com es produïa l'estabilització de nanopartícules metàl·liques en presència de compostos polifluorats, com en posteriors apartats s'explicarà. Aquest producte era el 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluorohexadecà **34** i la seva síntesi es representa a l'**esquema 35**. Anàlegs seus havien estat preparats per Rabolt i Twieg¹³⁶.



Esquema 35. Preparació de nous estabilitzants.

El primer pas era preparar 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexadecà, **35**, per addició de iodur de perfluorooctil a 1-octè, però a diferència del mètode de Rabolt i Twieg la reacció es va portar a terme sota catàlisi de trifenilfosfina, ja que el producte **35** ja havia estat preparat en el nostre grup d'aquesta manera (83% de rdt).¹³⁷ En la reducció de l'enllaç C-I amb zinc en medi àcid en etanol, tal com descriu Rabolt, es van obtenir impureses olefíniques que no es van poder separar. En efectuar la reacció en una barreja de n-octà/1-butanol es va aconseguir aïllar, no sense problemes, una fracció pura de **34** amb un 26% de rendiment.

Veient els problemes de purificació de **34** al ser un sòlid amb punt de fusió molt baix, es va pensar que l'homòleg 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluorohexacosà **36** seria un sòlid més fàcil de purificar. Es va preparar l'intermedi iodat 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexacosà, **37**, seguint el mètode del grup (21% de rdt) (**esquema 35**), però **37** ja era mig líquid i com que també hi havia hagut problemes per la seva purificació, es va provar directament com a estabilitzant i no es va continuar la síntesi per preparar **36**.

¹³⁶ Rabolt, J. F.; Russel, T. P.; Twieg, R. J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2786-2794.

¹³⁷ Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallibera, A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4061-4065.

II.3.2. Preparació i estudi de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.3.2.1. Nanopartícules de pal·ladi. Introducció

Dintre del tema de les nanopartícules de metalls de transició, el pal·ladi és un dels metalls més interessants degut a la seva importància en la catàlisi.

Dels mètodes més utilitzats en la preparació dels col·loides cal destacar el de reducció d'una sal de Pd(II) (amb reductors tal com alcohols,¹³⁸ hidrogen,¹³⁹ NaBH₄,¹⁴⁰ hidrazina,¹⁴¹ etc). I com a mètodes alternatius, reproduïbles i modulables, el mètode electroquímic de M. Reetz,¹⁴² que no deixa residus i l'aproximació organometàlica de B. Chaudret a partir de Pd₂(dba)₃,¹⁴³ que permet controlar la mida i forma de les nanopartícules segons les condicions.

En quant a estabilitzants, antigament, els més utilitzats eren els polímers,¹⁴⁴ però en sistemes aquosos, les preferències es decantaren per les sals d'amoni quaternàries.¹⁴⁵

Pel que fa a aplicacions, el camp de la catàlisi és el més abordat: hidrogenacions d'olefines¹⁴⁶ i d'arens,¹⁴⁷ reaccions de formació d'enllaços C-C¹⁴⁸ (Mizoroki-Heck,¹⁴⁹ acoblament creuat de Suzuki¹⁵⁰). Fins fa poc no hi havia massa exemples on es recuperessin i es reutilitzessin les nanopartícules en catàlisi en fase homogènia, però en els últims cinc anys se n'han començat a descriure.¹⁴⁸ Així doncs, trobem reaccions portades a terme amb nanopartícules de pal·ladi en líquids iònics¹⁵¹ i

¹³⁸ Lee, C.-L.; Wan, C.-C.; Wang, Y.-Y. *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*, 344.

¹³⁹ Rampino, L.D.; Nord, F.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745-2749.

¹⁴⁰ Tamura, M.; Fujihara, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742-15743.

¹⁴¹ Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdary, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127-14136.

¹⁴² Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401.

¹⁴³ Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bultó, A.-M.; Chaudret, B. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601.

¹⁴⁴ Mayer, A.B.R.; Mark, J.E.; Hausner, S.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1209.

¹⁴⁵ Dhas, N. A.; Gedanken, A. *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 2, 445.

¹⁴⁶ Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z.; Wu, W.; Chang, Y.; Zhao, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1397-99.

¹⁴⁷ Widgren, J.A.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A.* **2003**, *191*, 187-207.

¹⁴⁸ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643.

¹⁴⁹ Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4193-97.

¹⁵⁰ Kogan, V.; Aizenshatat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. *Organic Lett.* **2002**, *4*, 20, 3529.

¹⁵¹ Huang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Gao, H.; Chang, Y.; Zhao, G.; Wu, W. *Chem. Commun.* **2003**, 1654-55.

sota catàlisi bifàsica fluorada,¹⁵² utilitzant com a estabilitzadors de nanopartícules dendrímers amb funcions fluorades a la perifèria. Un altre cas a remarcar és la utilització de nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per un lligand difosfina asimètric, que catalitza amb una alta selectivitat l'alquilació al·lílica asimètrica.¹⁵³

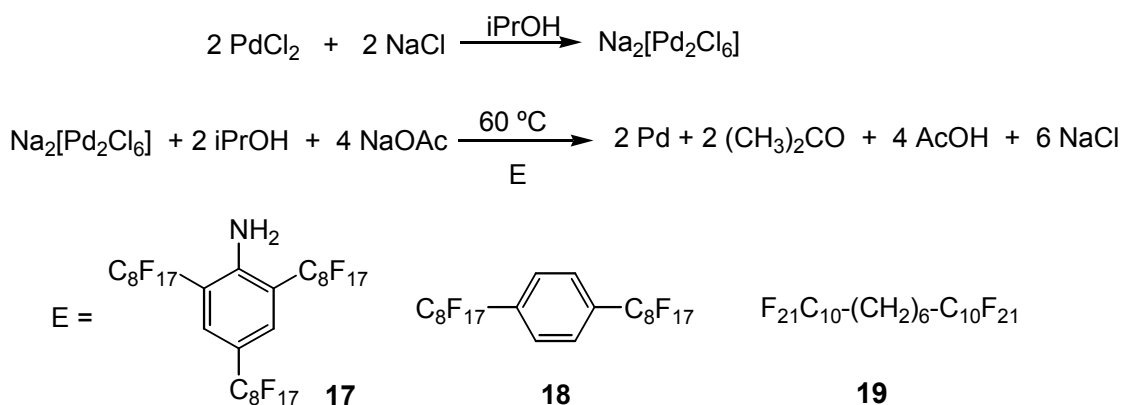
A l'apartat II.1.5. ja s'ha fet esment dels precedents del nostre grup de treball per que fa a nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per compostos polifluorats.

II.3.2.2. Assaig d'altres mètodes per a la preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) solubles en fase fluorada

II.3.2.2.1. Isopropanol com a reductor

En un primer assaig per millorar el mètode de preparació de nanopartícules de pal·ladi(0), posada a punt en el nostre laboratori per Silvia Villarroya, es va canviar el reductor, emprant isopropanol enlloc de metanol.

Per això, es van efectuar tres preparacions de nanopartícules, seguint el procediment estàndard descrit pel grup,¹⁵⁴ estabilitzades per tres compostos altament fluorats **17**, **18** i **19**, però fent servir isopropanol com a reductor (**esquema 36** i **taula 7**).



Esquema 36. Preparació de nanopartícules de Pd(0) amb isopropanol com a reductor.

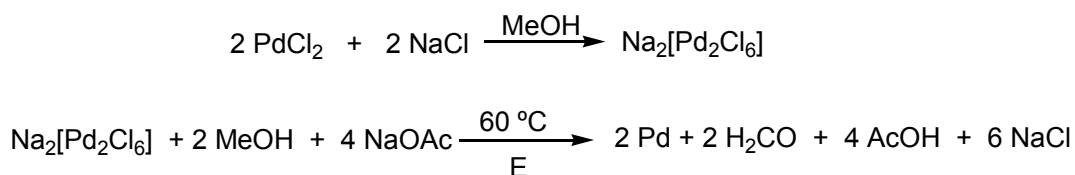
¹⁵² a) Yeung, L.K.; Lee Jr, T.; Johnston, K.P.; Crooks, R.M. *Chem. Commun.* **2001**, 2290-91. b) Chechik, V.; Crooks, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1243.

¹⁵³ Jansat, S.; Gomez, M.; Philippot, K.; Muller, G.; Guiu, E.; Claver, C.; Castillon, S.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592-1593.

¹⁵⁴ a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.*, **2002**, 60-61. b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524-4528

Per solubilitzar el precursor metàl·lic (el clorur de pal·ladi(II) és polimèric) es prepara una solució de hexaclorodipal·ladat de sodi, agitant a temperatura ambient el PdCl₂ i clorur sòdic en isopropanol durant 24 hores. Tot seguit es filtra el residu no dissolt, s'afegeix més dissolvent, l'estabilitzant i la mescla de reacció s'escalfa a 60 °C durant 24 hores. Per últim, l'addició d'acetat sòdic provoca la precipitació de les nanopartícules en forma d'un sòlid negre que se separa de la solució per centrifugació i es renta curosament.

En paral·lel a aquests experiments es va dur a terme la mateixa preparació amb cadascun dels estabilitzants amb metanol com a reductor (**esquema 37 i taula 7**) per tal de poder comparar els resultats derivats de l'ús d'un ó altre reductor.



Esquema 37. Preparació de nanopartícules de Pd(0) amb metanol com a reductor.

Cal remarcar que la sal Na₂[Pd₂Cl₆] no es tan soluble en isopropanol com en metanol.

Taula 7. Condicions per la preparació de nanopartícules de Pd(0).

| Exp. | PdCl ₂ (mmol) | NaCl (mmol) | E (mmol) | Dissolvent (mL) | NaOAc·3H ₂ O (mmol) |
|------|-----------------------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 1 | 1.02 | 1.02 | 17 (0.659) | iPrOH (10 + 10) | 7.55 |
| 2 | 0.568 | 0.571 | 17 (0.367) | MeOH (6 + 6) | 4.16 |
| 3 | 1.01 | 1.01 | 18 (0.657) | iPrOH (10 + 10) | 7.85 |
| 4 | 1.01 | 1.01 | 18 (0.658) | MeOH (10 + 10) | 7.50 |
| 5 | 0.987 | 0.986 | 19 (0.641) | iPrOH (10 + 10) | 7.35 |
| 6 | 0.577 | 0.567 | 19 (0.376) | MeOH (6 + 6) | 4.28 |

De tots els lots de nanopartícules obtinguts es va fer una exhaustiva caracterització i tal com es pot veure a la **taula 8**, de totes les preparacions realitzades amb isopropanol, independentment de l'estabilitzant, s'obtenen nanopartícules més petites en comparació amb les efectuades amb metanol. Però degut a la major insolubilitat d'alguns dels reactius i que conjuntament també s'obtenien grans agregacions de partícules, no es va poder generalitzar l'ús de l'isopropanol.

Per confirmar que es tractava de pal·ladi(0) es va utilitzar, en la caracterització, la tècnica de difracció de Raig X en pols (p-XRD) i la sorpresa la varem tenir quan a més de veure els pics corresponents a la cristallització del Pd(0) fcc (*face centered cube*) s'observaven altres pics a angles més baixos corresponents a un estat cristal·lí del lligand.

Taula 8. Caracterització de nanopartícules de Pd(0)

| Exp | E | PdCl ₂ :E ^a | Pd: E ^b | %C | %H | %Pd ^c | n ^o atoms/ partícula ^d | d (nm) ^e | Dp (°C) ^f | Rdt (%) ^g | Fig |
|----------------|----|--------------------------------------|-----------------------|----------------|--------------|------------------|---|---------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| 1 | 17 | 1.54 | 1.31 | 24.92 25.16 | 0.21 0.41 | 9.72 | 5.4×10 ⁴ | 12 ± 5 | 72-74 | 74 | 17 |
| 2 | 17 | 1.54 | 1.06 | 26.56 26.57 | 0.20 0.23 | 8.35 | 6.2×10 ⁵ | 26 ± 7 | 74-76 | 65 | 18 i 23 |
| 3 ^h | 18 | 1.54 | 1.06 | 28-30 28-30 | ~0.6 ~0.6 | 12.42 | 3.0×10 ³ | 4.4 ± 1.0 | 104- 105 | 59 | 19 i 25 |
| 4 | 18 | 1.53 | 1.09 | 32.57 32.29 | 0.25 0.29 | 14.23 | 5.5×10 ⁵ | 25 ± 7 | 104- 105 | 78 | 20, 23 i 24 |
| 5 | 19 | 1.54 | 1.10 | 27.37 27.61 | 0.91 0.88 | 10.34 | 4.4×10 ³ | 5.1 ± 1.5 | 115- 116 | 68 | 21 i 23 |
| 6 | 19 | 1.53 | 1.07 | 27.39 27.50 | 0.78 0.68 | 10.04 | 1.3×10 ⁶ | 33 ± 9 | 112- 115 | 67 | 22 |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loides segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat segons $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$, on 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura cúbica centrada a les cares. ^e Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre ± desviació estàndard). ^f Punt de descomposició. ^g Rendiment respecte el pal·ladi. ^h Mostra heterogènia.

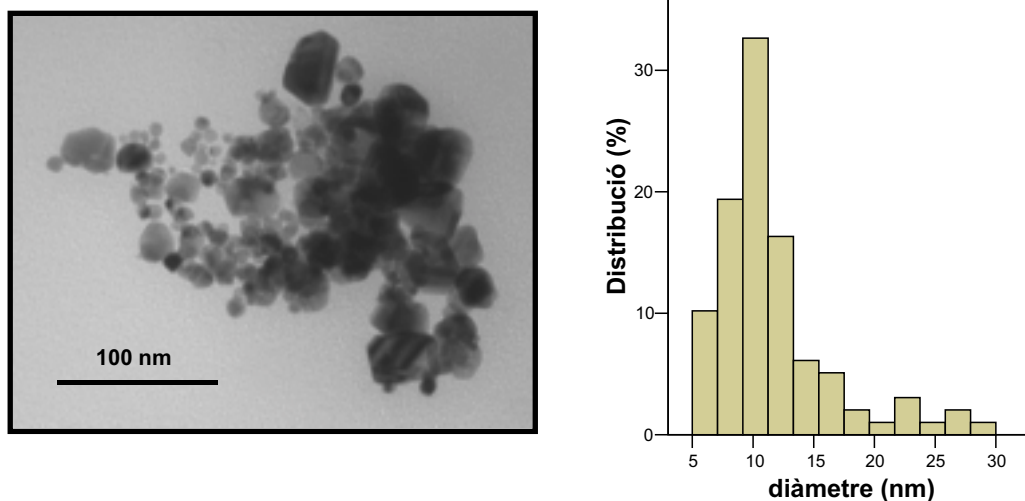


Figura 17. Imatge TEM i histograma de l'experiment 1, $\text{Pd}_n[17]_{i\text{PrOH}}$, de la taula 8.

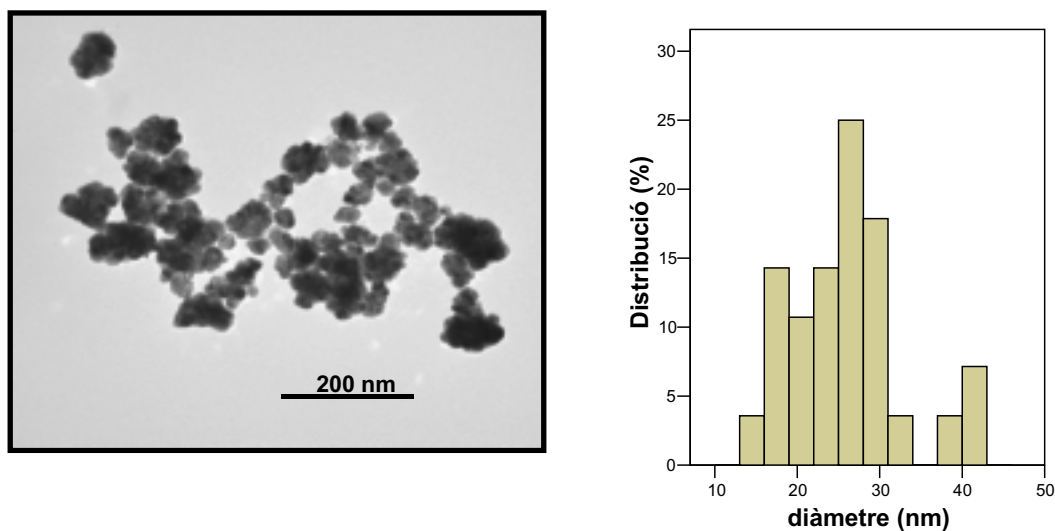


Figura 18. Imatge TEM i histograma de l'experiment 2, $\text{Pd}_n[17]_{\text{MeOH}}$, de la taula 8.

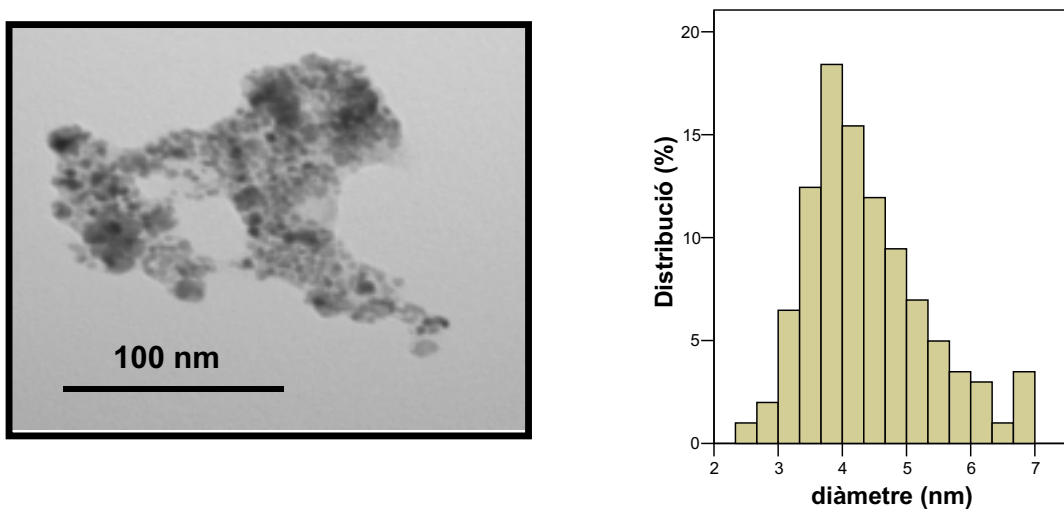


Figura 19. Imatge TEM i histograma de l'experiment 3, $\text{Pd}_n[18]_{i\text{PrOH}}$, de la taula 8.

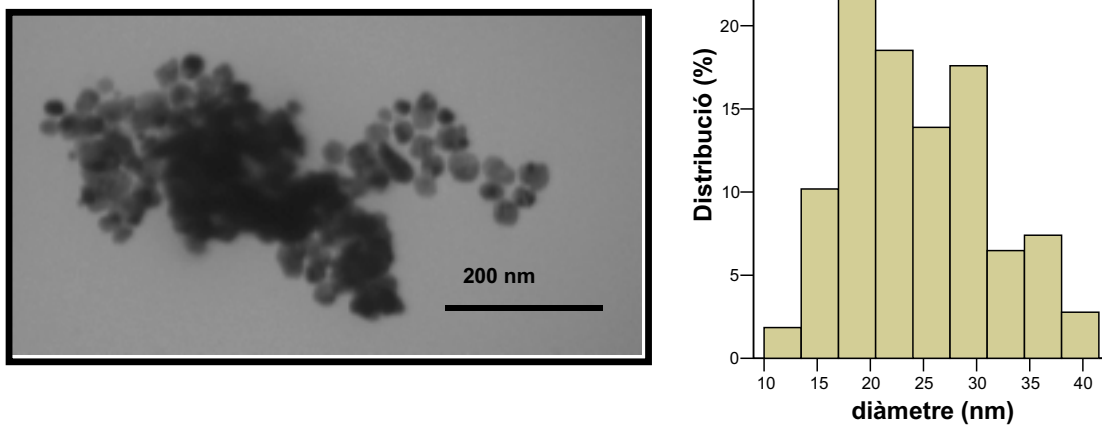


Figura 20. Imatge TEM i histograma de l'experiment 4, $\text{Pd}_n[18]_{\text{MeOH}}$, de la taula 8.

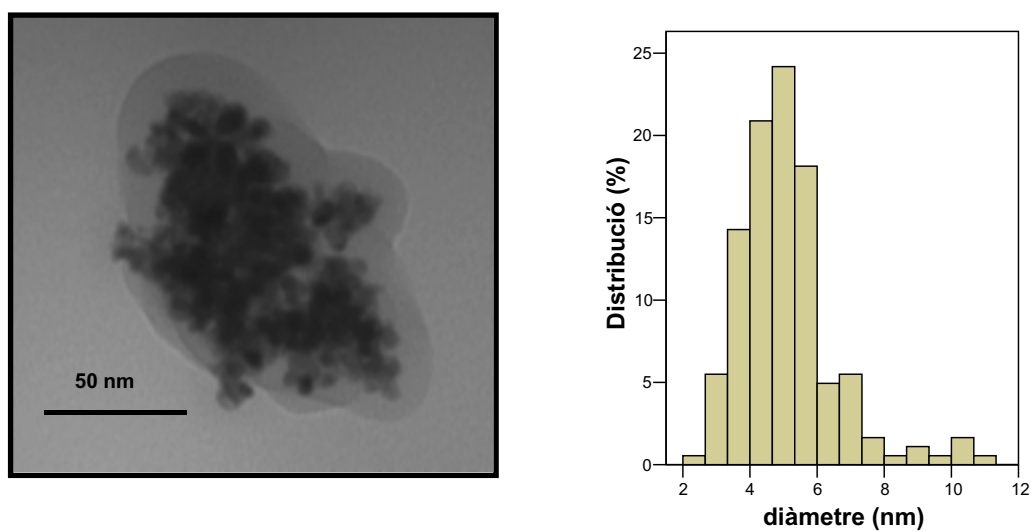


Figura 21. Imatge TEM i histograma de l'experiment 5, $\text{Pd}_n[19]_{i\text{PrOH}}$, de la taula 8.

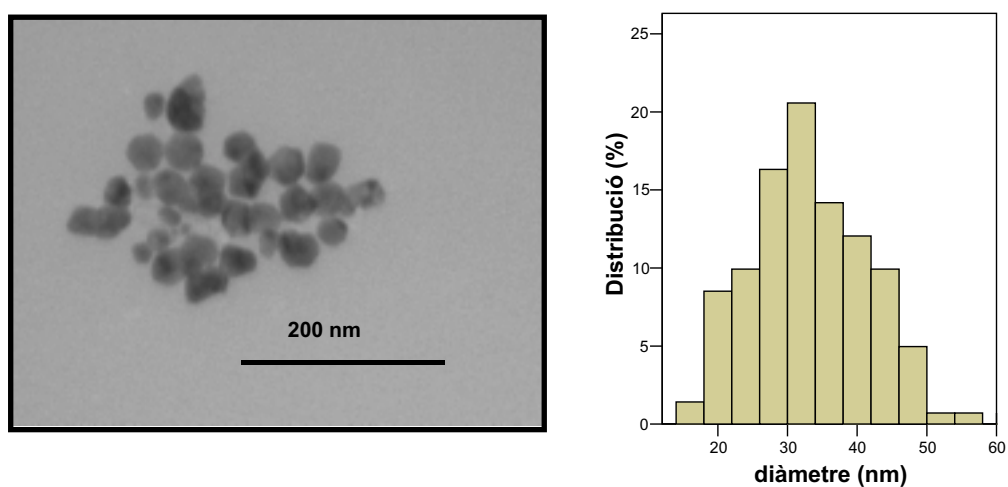


Figura 22. Imatge TEM i histograma de l'experiment 6, $\text{Pd}_n[19]_{\text{MeOH}}$, de la taula 8.

Es va fer un estudi de la naturalesa sòlida dels estabilitzants i d'alguns lots de nanopartícules, dut a terme pel cristal·lògraf Philippe Dieudonné de la Universitat de Montpellier II. A la **figura 23a, 23b, i 23c** es veu, clarament, que els difractogrames dels compostos **17, 18 i 19** purs, presenten pics de difracció, indicant que aquests compostos tenen una estructura ordenada a grans intervals. La **figura 23** mostra també que les mateixes fases cristal·lines d'aquests compostos existeixen en les mostres de nanopartícules estabilitzades per aquests. La cristal·lització deu tenir lloc després de la síntesi de les nanopartícules, quan el cru de reacció es refreda a temperatura ambient.

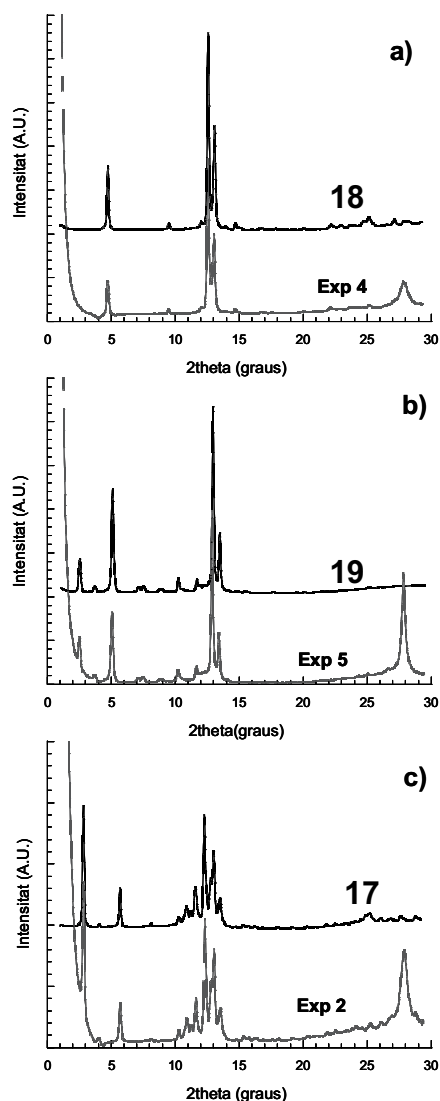


Figura 23. Difractogrames de raigs X en pols dels compostos **18** (a), **19** (b), i **17** (c), i nanopartícules corresponents als experiments especificats de la **taula 8**.

El pic intens observat en la **figura 23** al voltant de $2\chi = 28^\circ$ per totes les mostres de nanopartícules caracteritza l'existència de Pd(0). A més a més, pels mateixos difractograms, s'observa un augment de la intensitat a valors petits de 2χ indicant l'existència d'heterogeneïtats a escala de 10 nm. Per aquesta sèrie de mostres, s'ha realitzat experiments de SAXS (a la **figura 24** se'n mostra un exemple) en el rang de $2\chi = 0.08-1^\circ$ per tal de caracteritzar bé la forma, la mida i la polidispersitat de les nanopartícules. La forma com creix la intensitat en tot aquest rang de petits angles ens impedeix deduir amb claredat la forma i mida de les nanopartícules. Aquests resultats concorden amb les imatges de TEM (**figura 20**), on s'observen les nanopartícules connectades entre unes i les altres, formant densos agregats.

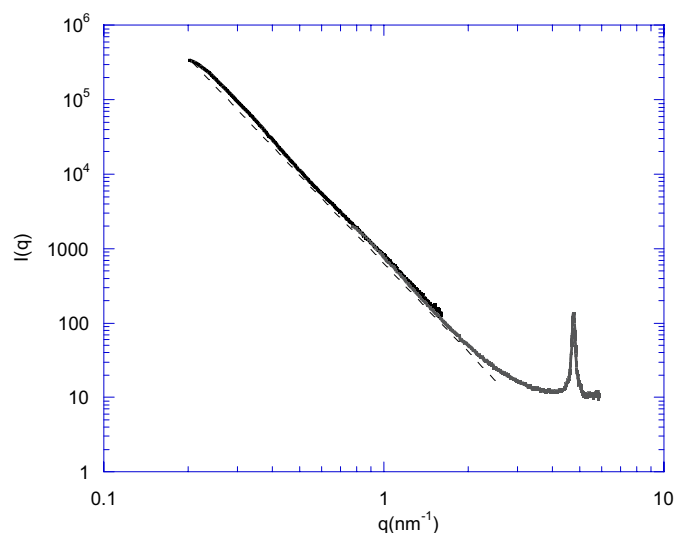


Figura 24. Experiment de SAXS de l'experiment 4, **Pd_n[18]_{MeOH}**, de la **taula 8**

En vista de que a la literatura havia sortit un treball on nanopartícules de Pd eren ferromagnètiques,¹⁵⁵ conjuntament amb la Dra. Dolors Baró i el Dr. Jordi Sort, del Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, es van realitzar proves de magnetisme sobre un dels lots de nanopartícules de pal·ladi de mida més petita.

Concretament, es van mesurar cicles d'histèresi (**figura 25**) per magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) a temperatures des de 10 a 300 K, per les nanopartícules de l'experiment 3 de la **taula 8** (**Pd_n[18]_{iPrOH}**). La mostra, a la temperatura de l'experiment, es va sotmetre a un camp magnètic aplicat (H) en

¹⁵⁵ a) Sampedro, B.; Crespo, P.; Hernando, A.; Litrán, R.; Sanchez-López, J.C.; López Cartes, S.; Fernandez, A.; Ramírez, J.; González Calbet, J.; Vallet, M. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 237203. b) Kim, Y. N.; Lee, E.K.; Lee, Y. B.; Shim, H.; Hur, N.H.; Kim, W.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8672-8673.

mode asimptòtic (variació sense oscil·lació), de 0 a 5 Tesles per després baixar a -5 Tesles passant altre cop pel 0, i se'n mesurava el moment magnètic total (M, suma dels moments magnètics de cada electró) a cada H aplicat. La mostra presenta un comportament ferromagnètic a baixes temperatures i a temperatura ambient. L'origen del ferromagnetisme no està gaire clar però segons la literatura sembla suggerir que el ferromagnetisme s'origina degut a canvis locals en els orbitals electrònics localitzats a les faltes d'apilament (*stacking faults*).¹⁵⁵ Aquests resultats són preliminars i estan, encara, sota estudi.

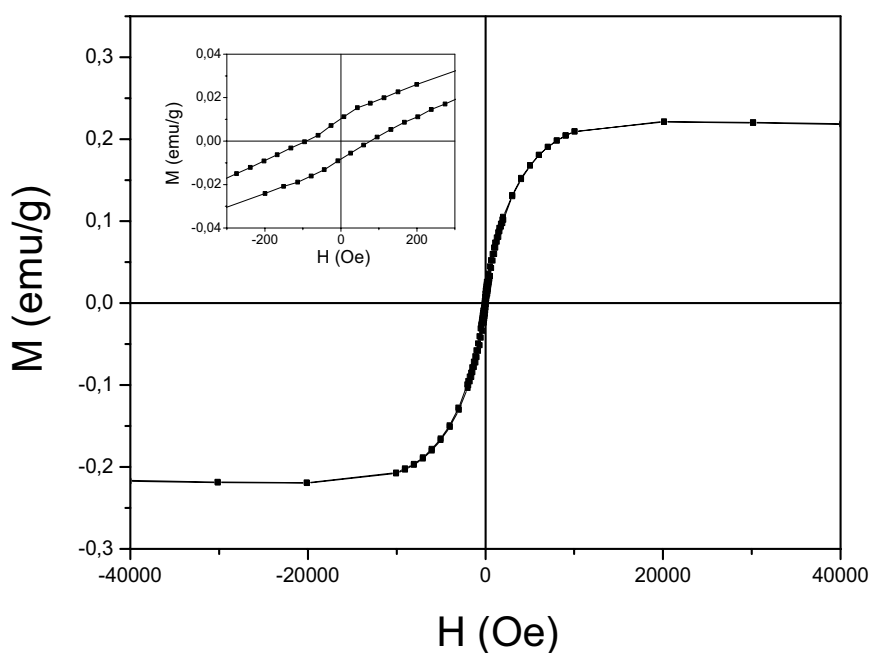


Figura 25. Cicle d'histèresi, mesurat a 10K, de les nanopartícules de l'experiment 3 de la **taula 8** ($\text{Pd}_n[\mathbf{18}]_{i\text{PrOH}}$).

II.3.2.2.2. Estudis sobre el mètode estàndard (metanol com a reductor)

Per tal d'intentar entendre el mètode de formació de nanopartícules per reducció amb metanol, es van realitzar alguns experiments per veure la influència d'alguns factors (**taula 9**). Es va voler estudiar com afectaven les relacions molars de clorur sòdic i acetat sòdic respecte a la de pal·ladi, així com el temps de calefacció abans d'afegir l'acetat sòdic a la mescla.

Es va agafar un mateix estabilitzant (1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**), el mètode general de reducció amb metanol i es van fer experiments canviant els diferents paràmetres. Tot seguit es va seguir el protocol establert al grup per caracteritzar els sòlids obtinguts (**taula 10**).

Taula 9. Condicions de reacció per la preparació de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per **18** per tal d'estudiar l'efecte de certs factors.

| Exp | PdCl ₂ (mmol) | 18 (mmol) | NaCl (mmol) | NaOAc· 3H ₂ O(mmol) | Relació molar Pd: 18 :Cl:OAc | Condicions ^a |
|-----|-----------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------------|--|-------------------------|
| 1 | 0.507 | 0.325 | 0.759 | 3.51 | 1.0:0.65:1.5:6.9 | 24 h a 60°C |
| 2 | 0.507 | 0.325 | 0.500 | 8.98 | 1.0:0.65:1.0:17.7 | 24 h a 60°C |
| 3 | 0.507 | 0.325 | 0.500 | 3.45 | 1.0:0.65:1.0:6.9 | 15 min a 60°C |
| 4 | 0.507 | 0.325 | 0.500 | 3.45 | 1.0:0.65:1.0:6.9 | 3 h a 60°C |
| 5 | 0.625 | 0.623 | 1.38 | 1.23 | 1.0:1.0:2.2:2.0 | 24 h a 60°C |

^a En totes els experiments s'ha utilitzat metanol com a reductor i dissolvent (5+ 5mL)

Taula 10. Caracterització de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per **18**.

| Exp | PdCl ₂ :E ^a | Pd: E ^b | %C | %H | %Pd ^c | n ^o àtoms / partícula ^d | d (nm) ^e | Dp (°C) ^f | Rdt (%) ^g | Fig |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------|--------------|------------------|--|---------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 ^h | 1.56 | 0.95 | 26-28 26-28 | ~0.3 ~0.3 | 10.3 | 5.8Δ10 ⁴ | 11.8 ∂ 1.9 | 103- 104 | 51 | 26 |
| 2 ^h | 1.56 | 1.34 | 24-25 24-25 | ~0.3 ~0.3 | 13.2 | 5.9Δ10 ⁴ | 11.9 ∂ 1.7 | 103- 104 | 66 | 27 |
| 3 ^h | 1.56 | 1.96 | 23-25 23-25 | ~0.3 ~0.3 | 19.0 | 1.5Δ10 ⁵ | 16.1 ∂ 1.9 | 102- 103 | 93 | 28 i 30 |
| 4 ^h | 1.56 | 1.68 | 23-24 23-24 | ~0.2 ~0.2 | 15.9 | 4.8Δ10 ⁴ | 11.1 ∂ 4.1 | 102- 103 | 89 | 29 |
| 5 | 1.00 | --- | --- | --- | --- | --- | Agregats grans | --- | --- | --- |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loides segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat segons $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$, on 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura cúbica centrada a les cares. ^e Mida mitja de partícula determinat per HRTEM (diàmetre ∂ desviació estàndard). ^f Punt de descomposició. ^g Rendiment respecte el pal·ladi. ^h Mostra heterogènia.

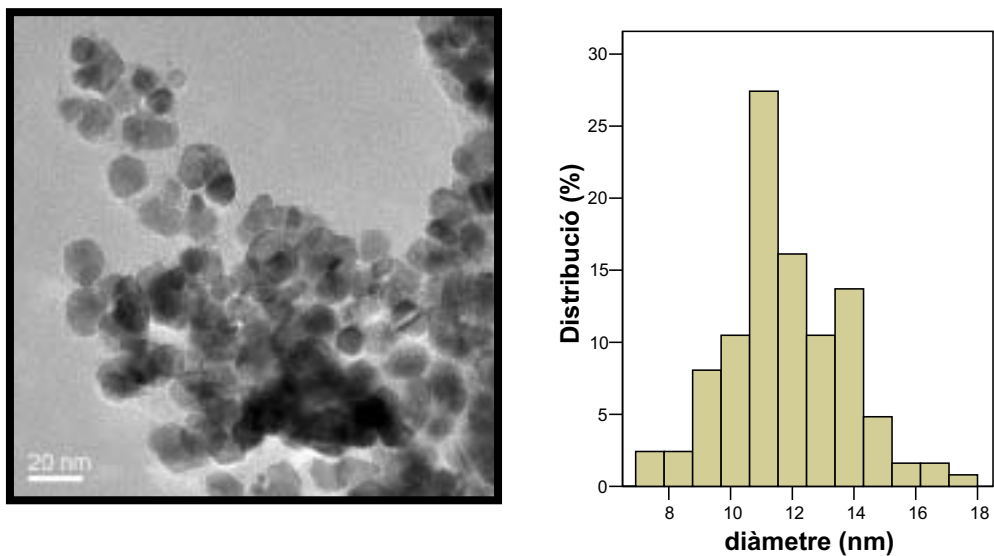


Figura 26. Imatge HRTEM i histograma de l'experiment 1 de la **taula 10**.

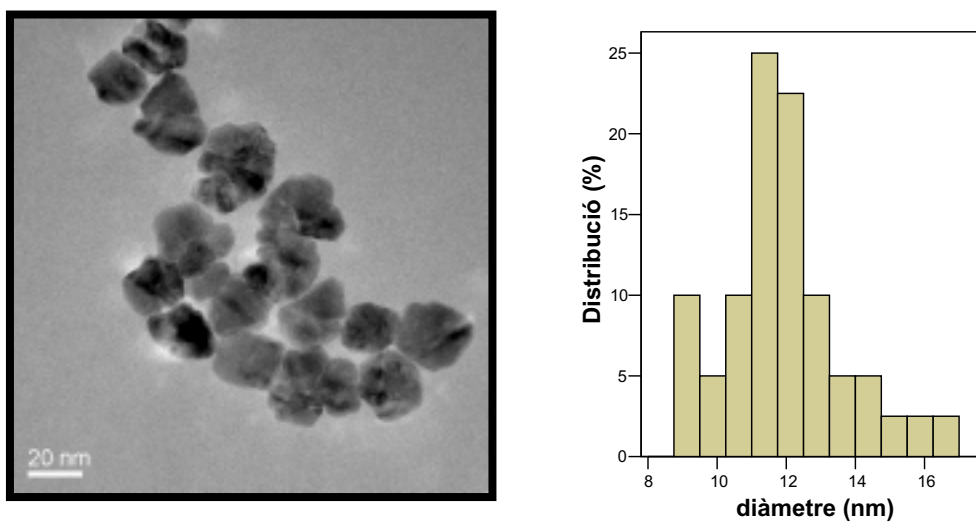


Figura 27. Imatge HRTEM i histograma de l'experiment 2 de la **taula 10**.

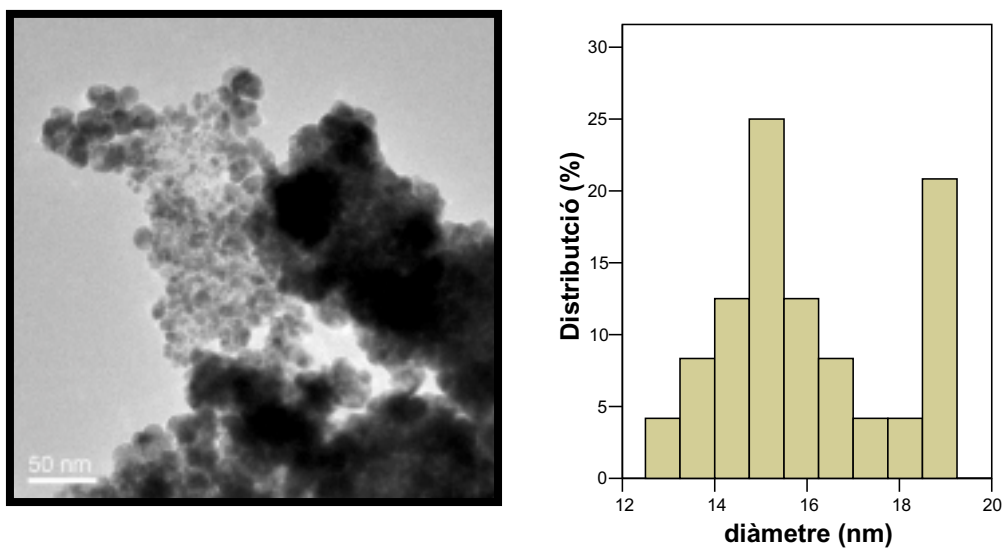


Figura 28. Imatge HRTEM i histograma de l'experiment 3 de la **taula 10**.

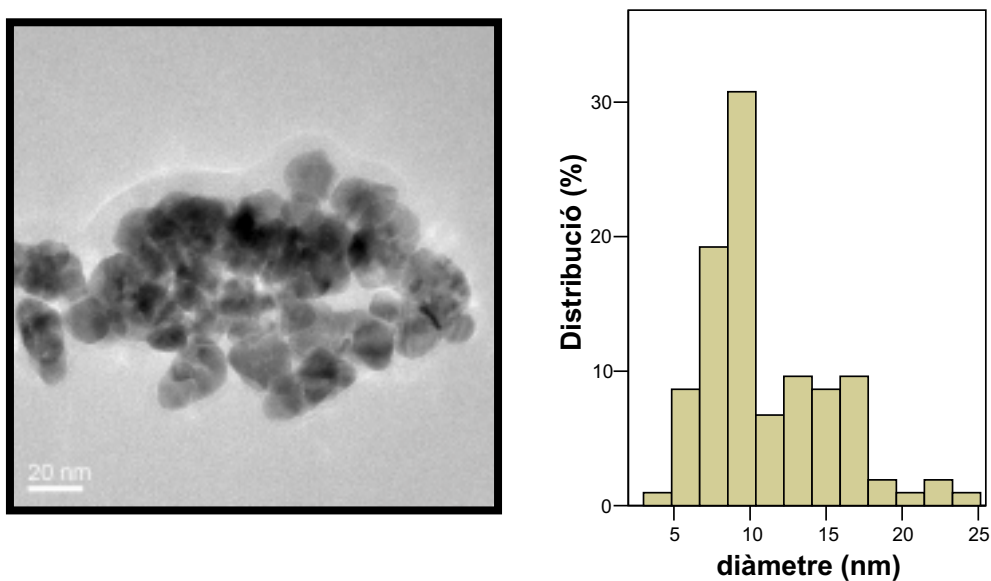
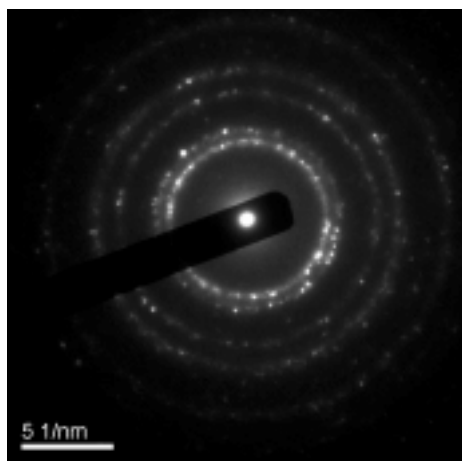


Figura 29. Imatge HRTEM i histograma de l'experiment 4 de la **taula 10**.

En aquests casos la presència de Pd en estat d'oxidació 0 es va demostrar mitjançant experiments de difracció d'electrons (ED) en el propi microscopi (**figura 30**), on els espaiats que ens dóna la difracció de les nanopartícules observades coincideix amb els espaiats teòrics de Pd(0).



| anell | espaiats d_{hkl} mostra (Å) | espaiats d_{hkl} Pd(0) fcc teòrics (Å) |
|-----------|----------------------------------|---|
| 1r [111] | 2.353 | 2.246 |
| 2n [200] | 2.022 | 1.945 |
| 3r [220] | 1.436 | 1.375 |
| 4rt [311] | 1.215 | 1.173 |

Figura 30. Difracció d'electrons i taula d'espaiats d_{hkl} d'una mostra representativa (exp.3 **taula 10**).

A les **taules 9 i 10** s'observen petites variacions en la mida de les nanopartícules, però només podem treure dues conclusions clares: (1) es pot afirmar que la quantitat d'acetat sòdic és crítica per la precipitació del material en forma de nanopartícules, ja que per sota d'una mínima quantitat determinada (veure exp.5, **taula 9**) el material precipita en forma de grans agregats (veure exp.5, **taula 10**); i (2) que el temps de calefacció necessari per dur a terme la reducció del metall és molt curt (veure exp.3, **taula 10**).

Després es va plantejar la qüestió de quin paper tenia l'addició d'acetat de sodi. Es va realitzar una preparació estàndard de nanopartícules estabilitzades per la cetona **26 (taula 11)**. Es va examinar la solució metanòlica abans d'addicionar l'acetat sòdic (exp.1, **taula 11**). Inesperadament es va detectar Pd fcc per difracció d'electrons quan es van dipositar algunes gotes de la solució metanòlica sobre una reixeta de microscòpia i es va deixar evaporar. El residu contenia petites (fcc Pd) nanopartícules de 3.2 nm de diàmetre mitjà (**figura 31**). El residu també contenia grans agregats ja que el material no havia estat sotmès a cap mena de procés de purificació. Després d'aquesta examinació es va portar a terme el procés estàndard de precipitació afegint

l'acetat sòdic (exp. 2, **taula 11**). En aquest cas les nanopartícules obtingudes estaven aglomerades, tot i que examinant la perifèria dels agregats, es varen observar nanopartícules ben definides de 4.4 nm (**figura 32**). Resumint, l'acetat sòdic provoca la precipitació de les nanopartícules, probablement modificant la força iònica de la solució, però no és necessari per la seva formació.

Taula 11. Nanopartícules estabilitzades per **26** (0.512 mmol) preparades per reducció amb metanol ((5 + 5) mL MeOH, 3 h a 60 °C)

| Exp. | PdCl ₂ (mmol) | NaCl (mmol) | NaOAc·3H ₂ O (mmol) | n ^o àtoms per partícula | Diàmetre (nm) |
|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| 1 ^a | 0.512 | 0.759 | --- | 1.2Δ10 ³ | 3.2 ± 0.6 |
| 2 ^b | 0.512 | 0.759 | 1.23 | 2.9Δ10 ³ | 4.4 ± 1.2 |

^a Nanopartícules en solució abans d'afegir acetat sòdic. ^b Nanopartícules precipitades després de l'addició d'acetat sòdic.

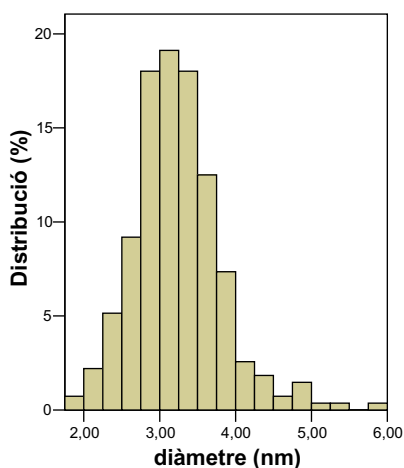
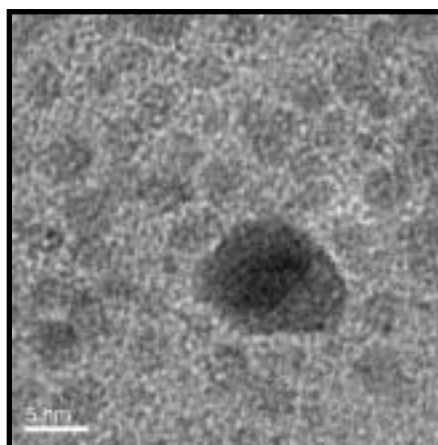
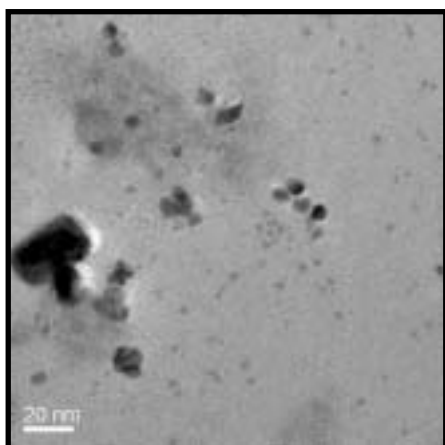
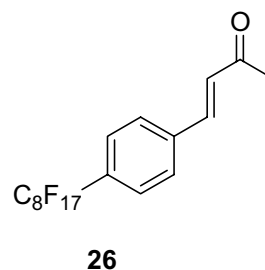


Figura 31. Imatges HRTEM i histograma de la solució metanòlica abans d'afegir acetat sòdic.



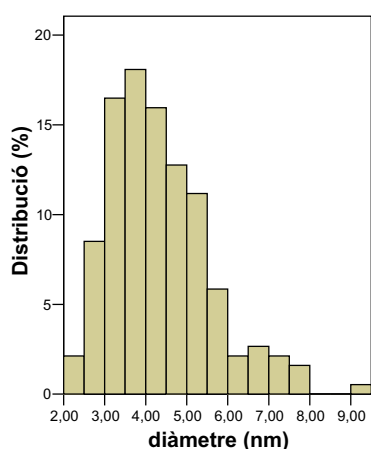
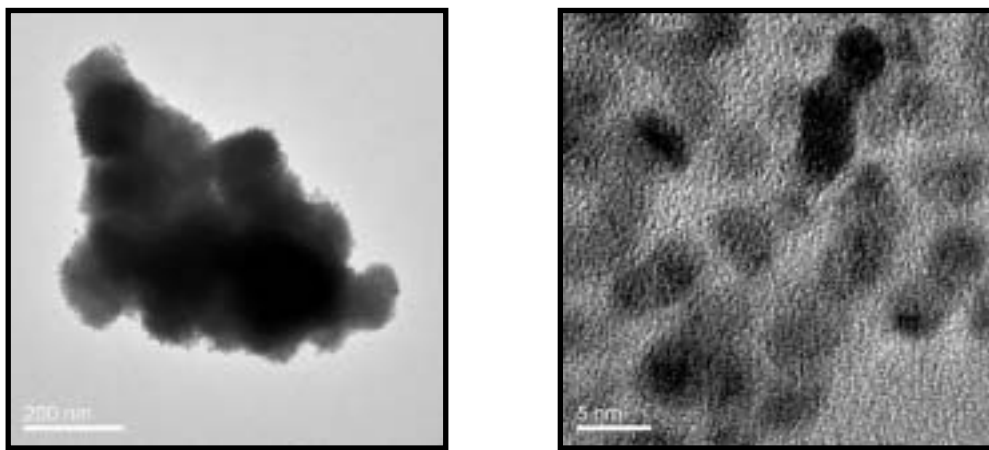
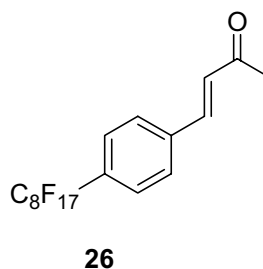
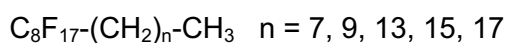


Figura 32. Imatges HRTEM i histograma del sòlid precipitat després d'afegir acetat sòdic (sòlid redispersat en $\text{BrC}_8\text{F}_{17}$).



Durant el curs del treball una de les altres incògnites a resoldre era entendre el tipus d'estabilització per part dels nostres compostos altament fluorats. Per això es va decidir preparar nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos del tipus



Així doncs, si s'obtinguessin nanopartícules solubles en dissolvents orgànics poc polars es podria deduir que la cadena R_F és la causant de la estabilització i es disposaria al voltant del clúster metàl·lic cap a l'interior en l'escorça estabilitzadora. Si fossin solubles en fase fluorada, el grup R_F es podria disposar cap a l'exterior i no en seria el responsable (**figura 33**).

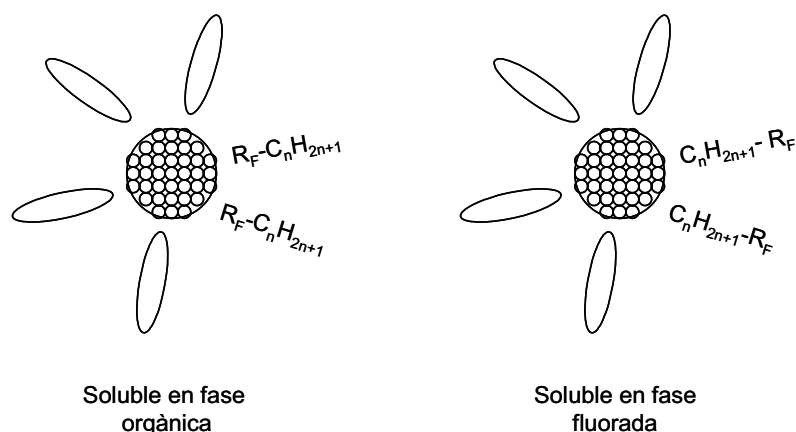


Figura 33. Representació dels possibles models d'estabilització

Es volien assajar els compostos **34** ($n=7$) i **36** ($n=15$) per preparar nanopartícules segons el mètode estàndard de reducció amb metanol a 60°C , però en comptes de **36** es va provar com estabilitzant el precursor iodat **37** ja que la síntesi ens havia portat problemes (**figura 34** i **taula 12**).

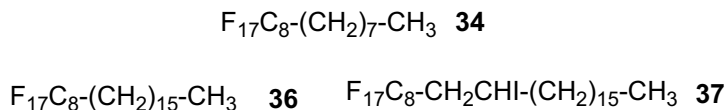


Figura 34. Compostos polifluorats assajats per l'estabilització de nanopartícules de Pd(0).



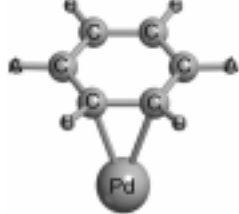
Taula 12. Condicions de reacció per la preparació de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per polifluoroalcans lineals.

| Exp. | PdCl ₂ (mmol) | NaCl (mmol) | E (mmol) | Condicions | NaOAc·3H ₂ O (mmol) |
|------|-----------------------------|----------------|-------------------|--|-----------------------------------|
| 1 | 0.566 | 0.978 | 34 (0.632) | MeOH (6 + 10 mL), 24 h a 60°C | 4.06 |
| 2 | 0.572 | 1.24 | 37 (0.610) | MeOH (6 + 10 mL), 24 h a 60°C | 4.41 |

En l'exp.1 de la **taula 12** es va obtenir un sòlid negre que no presentava bandes C-F a l'espectre d'IR i en l'exp.2 de la **taula 12**, un sòlid negre de consistència pastosa, de difícil manipulació. Així doncs, no es va seguir amb el protocol de caracterització i es va decidir no insistir més en el tema.

Per resoldre la incògnita de la estabilització de nanopartícules de pal·ladi(0) per compostos polifluorats es va requerir l'ajuda de químics teòrics per realitzar uns càlculs preliminars. La Dra. Mariona Sodupe i Albert Rimola, del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, van realitzar càlculs amb nivell de teoria B3LYP^{156,157,158} pel pal·ladi(0) interaccionant amb alcans (CH₄ i CF₃CH₂CF₃), alquens (CH₂=CH₂ i (E)-CF₃CH=CHCF₃), i aromàtics (benzè i *p*-(CF₃)₂C₆H₄) (**taula 13**).

Taula 13. Energies d'interacció (en kcal/mol), longitud d'enllaç Pd-C (en Å), i càrrega atòmica neta de Pd ($q_{(Pd)}$) per sistemes Pd-ligand al nivell de teoria B3LYP.

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

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

¹⁵⁶ a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.

¹⁵⁷ Per les optimitzacions de la geometria el Pd ha estat descrit amb el LANL2DZ¹⁵⁸ i els àtoms de C, F, i H amb base 6-31++G(d,p). Les energies d'interacció han estat computitzades afegint una funció f al Pd i fent servir les bases 6-311++G(2df,2pd).

¹⁵⁸ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.

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 electroatracients CF_3 són presents. Així, la interacció Pd-ligand és més gran quan la molècula conté grups CF_3 . La molècula $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ és la única excepció, degut probablement a la repulsió entre el CF_3 i el Pd. Tot i que els càlculs exclouen la possibilitat de que els grups R_F 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 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-}$ 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 $\text{F}\cdots\text{Pd}$ de 2.1-2.2 Å. Això no és sorprenent d'acord amb el mapa de potencial electrostàtic (**figura 35**), que mostra que les regions al voltant dels grups CF_3 són àrees amb una alta densitat electrònica amb potencials negatius i estan 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).

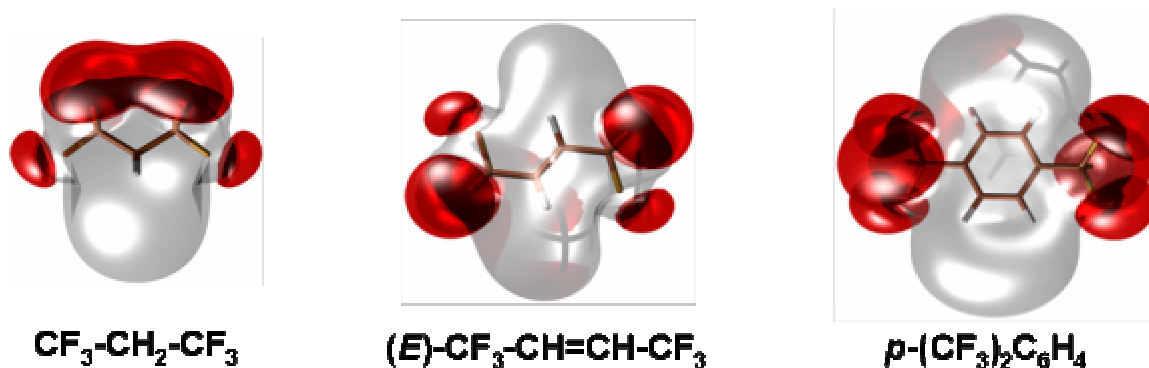


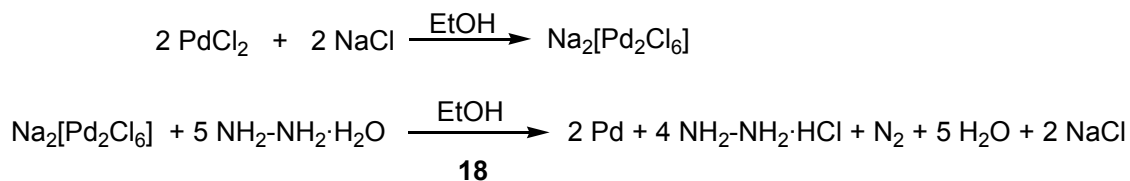
Figura 35. Mapa de potencial electrostàtic. Els valors negatius estan dibuixats en vermell i són regions que poden interaccionar amb càrregues positives.

II.3.2.2.3. Altres intents de preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) pel mètode de reducció

Es va decidir assajar un altre reductor del Pd(II), la hidrazina, per veure si els resultats es podien millorar.

Inspirant-nos en un article de Choudary i col·laboradors,¹⁵⁹ on preparen un catalitzador de Pd ancorat a un gel de sílice per reducció de clorur de pal·ladi amb hidrazina en etanol, varem assajar la preparació de nanopartícules, per aquest mètode, amb 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**, com estabilitzant.

Es va preparar una solució de la sal Na₂[Pd₂Cl₆] en etanol i, en presència de **18**, se li va afegir gota a gota, a temperatura ambient, una dissolució d'hidrat d'hidrazina en etanol (**esquema 38**).



Esquema 38. Preparació de nanopartícules de Pd(0) per reducció amb hidrazina.

Es van dur a terme dues variants: un experiment en etanol (on **18** romania sòlid en suspensió) i un altre en una mescla de CCl₂F-CClF₂ / etanol (per solubilitzar **18**) (**taula 14**).

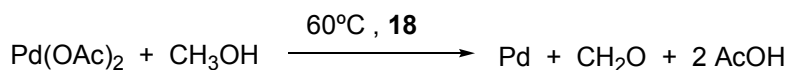
Taula 14. Condicions de reacció per la preparació de nanopartícules de Pd(0) amb hidrazina

| Exp. | PdCl ₂ (mmol) | NaCl (mmol) | 18 (mmol) | NH ₂ -NH ₂ ·H ₂ O (mmol) | Condicions |
|------|-----------------------------|----------------|------------------|--|---|
| 1 | 0.254 | 0.250 | 0.161 | 3,24 | EtOH (2.5+ 5.6 + 5 mL) |
| 2 | 0.254 | 0.250 | 0.165 | 3,24 | EtOH (2.5 + 0.6 + 5 mL) CCl ₂ F-CClF ₂ (5 mL) |

En tots dos casos va precipitar un sòlid gris (en el cas de tenir **18** dissolt, el sòlid era de color més fosc), però per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) s'observaren cristalls de metall grans. Com que el compost **18** era capaç d'estabilitzar nanopartícules de Pd(0), obtingudes per altres mètodes, l'experiència negativa revelava que la reducció amb hidrazina era més ràpida que el procés d'estabilització i, per tant, no idònia pels nostres estabilitzants.

¹⁵⁹ Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdary, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14127-14136.

També es va provar de canviar el precursor de pal·ladi mantenint el metanol com a reductor (**esquema 39**). Es va fer un intent de reducció d'acetat de pal·ladi(II) (0.994 mmol) amb metanol (20 mL) a 60°C en presència de **18** (0.644 mmol). Després de 15 hores a aquesta temperatura va precipitar un sòlid negre (sense caldre addició d'acetat sòdic), l'observació del qual per TEM ens va mostrar que el pal·ladi era present en forma de cristalls de diferents mides, però no nanoparticulat.



Esquema 39. Reducció de l'acetat de pal·ladi(II) amb metanol en presència de **18**.

II.3.2.2.4. Preparació de nanopartícules de Pd(0) a través de l'aproximació organometàlica

Fins aleshores només havíem intentat la preparació de nanopartícules per reducció d'una sal metàl·lica, però tal com s'ha comentat en la introducció del capítol II existeixen altres mètodes de formació de nanopartícules.

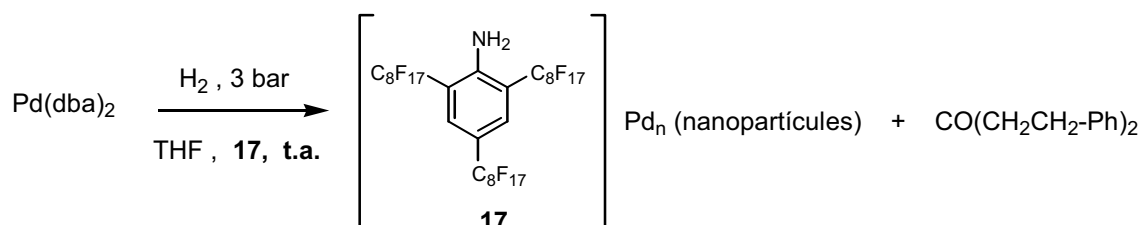
En una estada de 4 mesos al laboratori del Prof. Bruno Chaudret a Toulouse es va aprendre el mètode de síntesi de nanopartícules per reducció i desplaçament del lligand d'un compost organometàlic (apartat II.1.2.6.) i es van preparar una sèrie de nanopartícules d'altres metalls, que ja es comentarà en apartats posteriors.

Aquest mètode ja havia estat aplicat a l'obtenció de nanopartícules de pal·ladi per altres grups, el propi grup de Toulouse i altres en col·laboració, donant bons resultats, però mai en presència d'estabilitzants altament fluorats. Això és el que ens varem proposar a la tornada de l'estada a Toulouse.

Dins d'una ampolla de Fischer-Porter, un reactor de vidre amb cap metàl·lic capaç d'aguantar pressions de gasos reactius fins a 3 bars (**figura 29**), es va hidrogenar, a una pressió de 3 bars d'hidrogen, el complex Pd(dba)₂ (0.2 mmol) dissolt en THF (40 mL) i en presència de l'estabilitzant 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina **17** (0.2 mmol) a temperatura ambient (**esquema 40**).

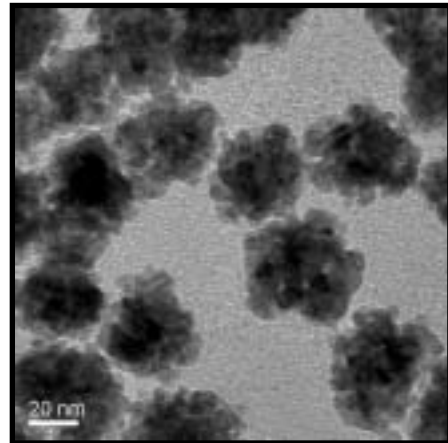
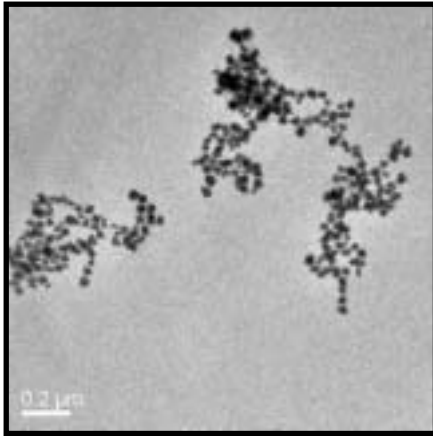


Figura 36. Ampolla de Fischer-Porter que conté una preparació estàndard de nanopartícules a través de l'aproximació organometàlica.



Esquema 40. Preparació de nanopartícules de Pd(0) per reducció i desplaçament del lligand d'un compost organometàlic.

Després de 6 hores es va obtenir una suspensió negra homogènia que fou examinada per TEM, observant-se nanopartícules d'uns 6 \pm 1 nm de diàmetre formant uns agregats esfèrics esponjiformes d'uns 30 nm de diàmetre (**figura 37**). A la reixeta de microscòpia també es podia veure unes agregacions molt grans de matèria en forma de llargs filaments. Al fer una anàlisi TEM d'una reixeta on s'havia dipositat una gota d'una suspensió de **17** en THF i s'havia deixat evaporar el dissolvent, es van observar el mateix tipus d'agregats, per tant aquests llargs filaments corresponien a l'excés de lligand.



| anell | espaiats d_{hkl} mostra (Å) | espaiats d_{hkl} Pd(0) fcc teòrics (Å) |
|-----------|-------------------------------|--|
| 1r [111] | 2.199 | 2.246 |
| 2n [200] | 1.900 | 1.945 |
| 3r [220] | 1.349 | 1.375 |
| 4rt [311] | 1.151 | 1.173 |

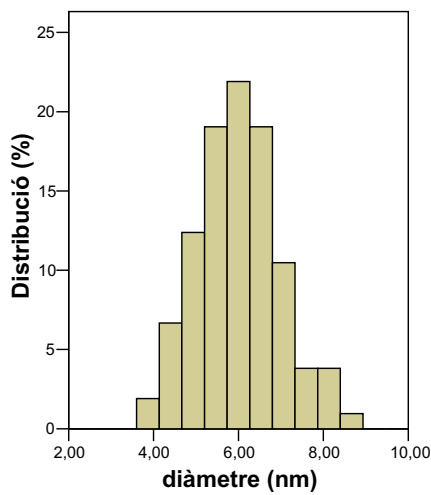
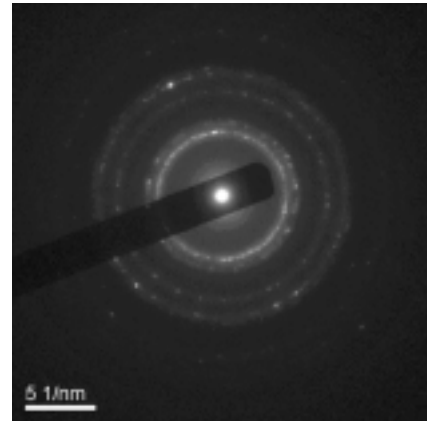


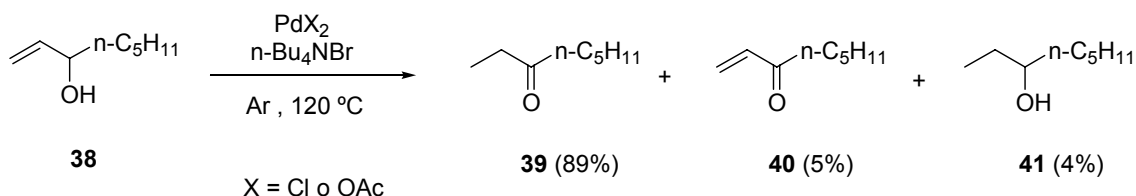
Figura 37. Imatges HRTEM, histograma i difracció d'electrons de nanopartícules preparades a través de l'aproximació organometàlica.

Cal remarcar que la mateixa reacció, però deixada a temperatura ambient fins a 20 hores donava lloc a la precipitació d'un sòlid negre que no presentava bandes C-F a l'espectre d'infraroig. És, per tant, important en aquest cas el temps de reacció per a la formació de nanopartícules. Temps llargs de reacció provoquen la desestabilització i la formació d'agregats metàl·lics.

II.3.2.3. Nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per bromur de tetrabutilamoni

Avui en dia, els dissolvents iònics estan considerats com a alternatives potencials als dissolvents convencionals en processos orgànics.¹⁶⁰ Un grup d'investigació ho sap prou bé, el de Jacques Muzart i Françoise Hémin de la Universitat de Reims, Champagne-Ardenne (França). Aquests autors han descrit oxidacions d'alcohols benzílics,¹⁶¹ aril·lacions de Heck¹⁶² i isomeritzacions¹⁶³ d'alcohols al·lílics fent servir clorur de pal·ladi com a pre-catalitzador en bromur de n-tetrabutilamoni fos com a dissolvent. Però en les anteriors reaccions catalitzades per pal·ladi, van observar la presència de tributilamina, i des de que se sap que alcohols¹⁶⁴ i alquilamines terciàries¹⁶⁵ poden reduir clorur de pal·ladi, van sospitar la participació d'espècies de Pd(0) en les reaccions anteriors. La tributilamina provenia de la descomposició tèrmica del bromur de tetrabutilamoni.

Aquí va ser quan el grup de Reims es va posar en contacte amb nosaltres per estudiar el tema. En les seves investigacions havien observat que durant l'isomerització de l'oct-1-en-3-ol, **38**, catalitzada per espècies de pal·ladi (tals com el clorur o l'acetat de pal·ladi(II)) (**esquema 41**), se'ls hi formava un sòlid gris, així com el compost carbonílic corresponent **39** i tributilamina, junt amb quantitats menors dels productes **40** i **41**.



Esquema 41. Isomerització de l'oct-1-en-3-ol, **38**.

¹⁶⁰ a) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419-437. b) *Ionic Liquids in Synthesis*, Eds; Wiley: Weinheim, **2003**. c) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3081-3093. d) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1033-1043.

¹⁶¹ Ganchevui, B.; Bouquillon, S.; Hémin, F.; Muzart, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6641-6644.

¹⁶² Bouquillon, S.; Ganchevui, B.; Estrine, B.; Hémin, F.; Muzart, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 153-156.

¹⁶³ Ganchevui, B.; Bouquillon, S.; Hémin, F.; Muzart, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 65-69.

¹⁶⁴ a) Berzelius, J. *J. Ann. Physik und Chem., Poggendorf* **1828**, *13*, 435-488. b) Muzart, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5789-5816.

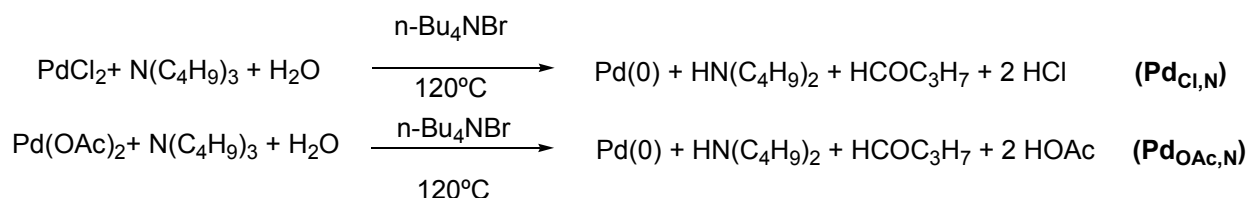
¹⁶⁵ a) McCrindle, R.; Ferguson, G.; Arsenault, G.J.; McAlees, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 571-572. b) McCrindle, R.; Ferguson, G.; Arsenault, G.J.; McAlees, A.J.; Stephenson, D.K. *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 360-361. c) McCrindle, R.; Ferguson, G.; Arsenault, G.J.; McAlees, A.J.; Stephenson, D.K. *J. Chem. Res. (M)* **1984**, 3301-3344. d) Trzeciak, A.M.; Ciunik, Z.; Ziokowski, J.J. *Organometallics* **2002**, *21*, 132-137. e) Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Gavazza, F.; Goggiani, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 289-291

També havien observat que amb l'addició de tributilamina al medi de reacció, els sòlids que s'obtenien eren de color més fosc.

Nosaltres varem analitzar aquest sòlids per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i varem observar que estaven constituïts de petites nanopartícules. Així doncs, teníem entre mans nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per bromur de tetrabutilamoni formades per reducció d'una sal de Pd(II) amb tributilamina.

L'estabilització de nanopartícules de Pd(0) per sals d'amoni està ben documentada.¹⁶⁶

Davant d'aquests resultats varem decidir preparar nanopartícules de Pd(0), a partir de clorur de pal·ladi(II) i acetat de pal·ladi(II), estabilitzades pel bromur de tetrabutilamoni amb tributilamina com a reductor (**esquema 42**).



Esquema 42. Reducció de sals de Pd(II) amb tributilamina.

Taula 15. Caracterització de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per bromur de tetrabutilamoni.

| Exp | PdX ₂ : n-Bu ₄ NBr | %C | %H | %N | %Pd ^a | %Br | %Cl | d (nm) ^b | Dp (°C) ^c | Fig |
|-----|---|-------|-------|------|------------------|-------|------|---------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | 0.25 (X= Cl) | 55.37 | 10.78 | 4.26 | 6.26 | 20.15 | 2.77 | 7.5 ± 1.7 | 90-92 | 38 |
| 2 | 0.25 (X= OAc) | 53.92 | 10.83 | 3.85 | 6.83 | 22.26 | --- | 4.1 ± 1.0 | 114- 116 | 39 |

^a Determinat per ICP. ^b Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre ± desviació estàndard). ^c Punt de descomposició.

¹⁶⁶ a) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joussen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312-1314. b) Reetz, M. F.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402. c) Reetz, M. F.; Helbig, W.; Quaiser, S. A.; Stimming, U.; Breuer, N.; Vogel, R. *Science* **1995**, *267*, 367-369. d) Kiraly, Z.; Veisz, B.; Mastalir, A.; Razga, Z.; Dékany, I. *Chem. Commun.* **1999**, 1925-1926. e) Mukhopadhyay, S.; Rothenberg, G.; Gitis, D.; Sasson, J. *Org. Chem.* **2000**, *65*, 3107-3109. f) Reetz, M. F.; Winter, M.; Breinbauer, R.; Thurn-Albrecht, T.; Vogel, W. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1084-1094. g) Arul Dhas, N.; Gedanken, A. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 445- 450. h) Reetz, M. F.; Maase, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773-777. i) Reetz, M. F.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165-168. j) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Laera, S.; Cioffi, N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2929-2933.

La caracterització d'aquestes nanopartícules $\text{Pd}_{\text{Cl},\text{N}}$ (exp.1, **taula 15**) i $\text{Pd}_{\text{OAc},\text{N}}$ (exp.2, **taula 15**) també la varem fer nosaltres (**figura 38** i **figura 39**).

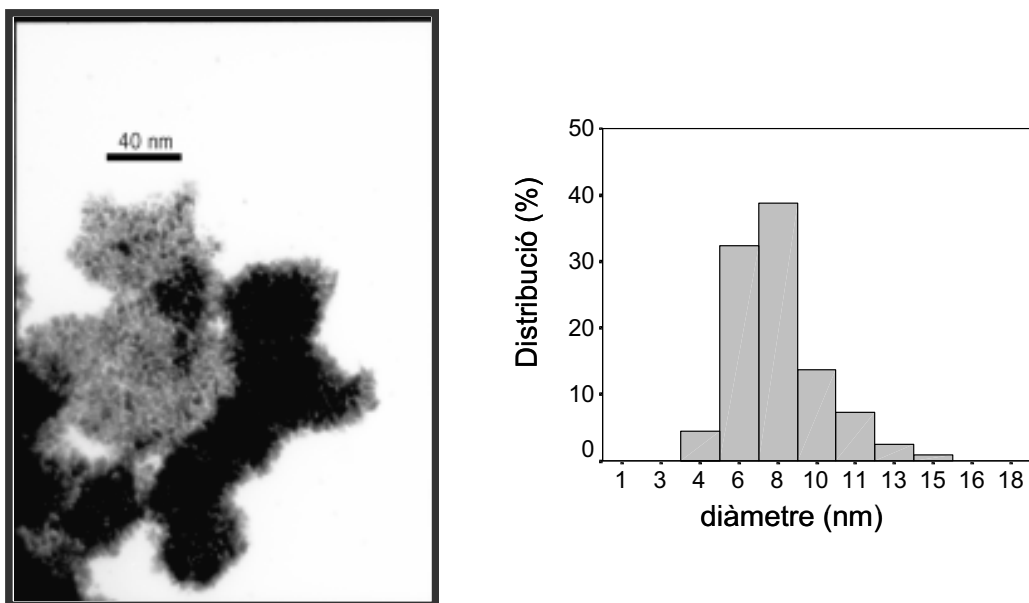


Figura 38. Imatge TEM i histograma de les nanopartícules preparades a partir de clorur de pal·ladi(II) (diàmetre mig de 7.5 ± 1.7 nm) ($\text{Pd}_{\text{Cl},\text{N}}$).

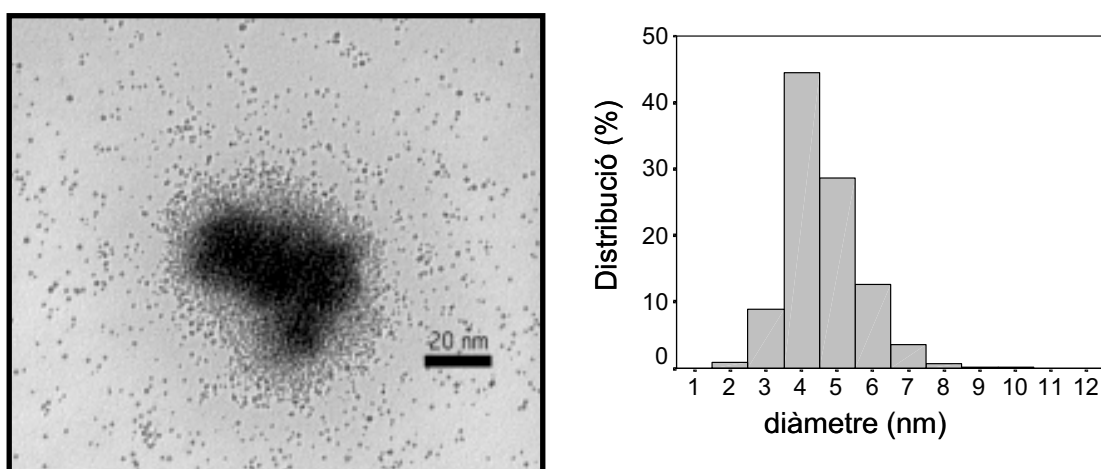
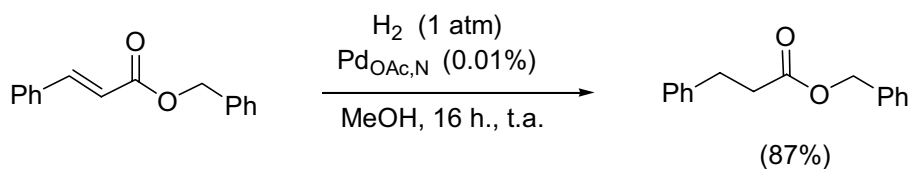


Figura 39. Imatge TEM i histograma de les nanopartícules preparades a partir d'acetat de pal·ladi(II) (diàmetre mig de 4.1 ± 1.0 nm) ($\text{Pd}_{\text{OAc},\text{N}}$).

A Reims varen assajar aquestes nanopartícules ($\text{Pd}_{\text{Cl},\text{N}}$ i $\text{Pd}_{\text{OAc},\text{N}}$) com a catalitzadors de la hidrogenació de dobles enllaços C=C quimiosselectiva en presència de grups benziloxi. Les reaccions es dugueren a terme en dissolvent orgànic (metanol) i també en líquid iònic, [bmim]PF₆ (hexafluorofosfat de 1-butil-3-metilimidazoli). En aquest últim cas, l'extracció del cru de reacció amb éter dietílic permetia aïllar el producte

d'hidrogenació. La solució del líquid iònic contenia les nanopartícules $\text{Pd}_{\text{OAc,N}}$ i es va reutilitzar en posteriors cicles (fins a 5 cicles amb un substrat diferent a cada cicle). A l'**esquema 43** es mostra un exemple representatiu de la reacció d'hidrogenació quimiosselectiva.



Esquema 43. Hidrogenació quimiosselectiva de *trans*-cinamat de benzil catalitzada per nanopartícules de pal·ladi(0) $\text{Pd}_{\text{OAc,N}}$.

L'anàlisi TEM del catalitzador $\text{Pd}_{\text{OAc,N}}$ recuperat després d'un cicle catalític mostra que la mida de les nanopartícules és similar a l'original (**figura 40**).

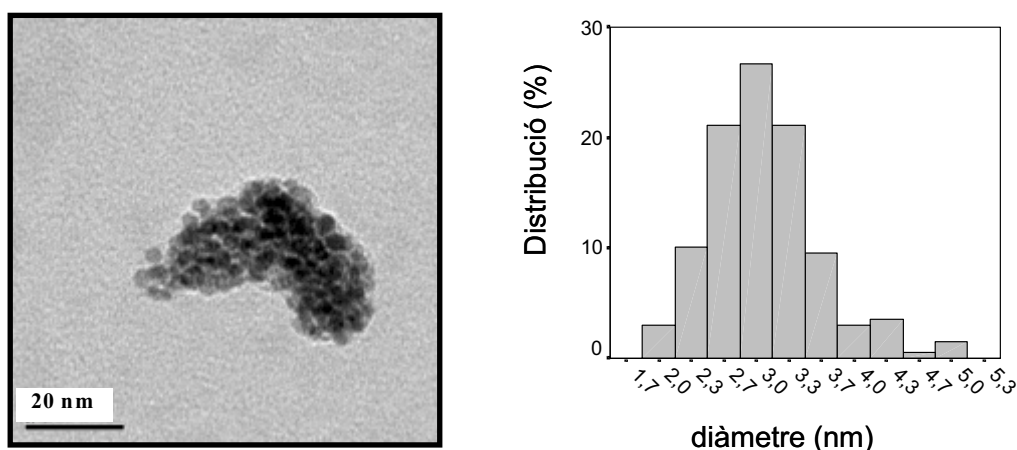


Figura 40. Imatge TEM i histograma de les nanopartícules $\text{Pd}_{\text{OAc,N}}$ preparades a partir d'acetat de pal·ladi(II) un cop recuperades després de la catàlisi (diàmetre mig de 3.1 ± 0.6 nm).

D'aquest treball en col·laboració ha sortit una publicació amb la següent referència:

"Palladium nanoparticles obtained from palladium salts and tributylamine in molten tetrabutylammonium bromide: their use for hydrogenation of olefins. Jean Le Bras, Deb Kumar Mukjerjee, Sara Gonzalez, Mar Tristany, Marcial Moreno-Mañas, Roser Pleixats, Françoise Hénin, Jacques Muzart, *New Journal of Chemistry*, **2004**, 28, 1550-1553".

II.3.3. Preparació i estudi de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.3.3.1 Nanopartícules d'or. Introducció

Les nanopartícules d'or són les més estables, degut a que l'or és químicament inert, molt resistent a l'oxidació. Des de l'antiguitat, s'han utilitzat solucions col·loïdals d'or per pintar ceràmiques i vitralls, i com elixirs medicinals. No va ser fins al 1857 que Faraday va reduir AuCl_4^- amb CS_2 per estudiar-ne les propietats òptiques. Des de llavors molts autors s'han dedicat a l'obtenció d'aquests col·loïdes degut a les seves múltiples aplicacions.¹⁶⁷

En quant a mètodes de síntesi, el més utilitzat, per la seva versatilitat i senzillesa, és el de reducció d'una sal metàl·lica amb reductors tals com citrat sòdic¹⁶⁸ (medi aquós) o hidrur de bor i sodi, en la variant de Brust¹⁶⁹. 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_4^- i la fase orgànica, l'estabilitzant. Afegint un agent de transferència de fase, tal com una sal de tetraalquilamoni, l'or es reparteix cap a la fase orgànica. Quan s'addiciona el borohidrur, aquest actua com a font d'electrons i l'espècie d'or es redueix a la fase orgànica, quedant estabilitzada pel lligand en forma de nanopartícules. Els tiols són els estabilitzants més utilitzats, degut a l'avidesa del sofre per l'or. Per aplicacions més concretes trobem l'ús de polímers, suports inorgànics (sílices) i dendrímers funcionalitats.

Pel que fa a les seves propietats físiques, cal destacar la característica banda de plasmó, una absorció ample a la regió del visible al voltant de 520 nm, deguda a les oscil·lacions col·lectives del núvol d'electrons de la banda de conducció en la superfície de l'or. Aquesta banda és molt sensible a canvis en les nanopartícules (mida, lligands presents, temperatura...) i per tant ajuda a la caracterització i estudi del material.¹⁷⁰

¹⁶⁷ Per articles de revisió específics de nanopartícules d'or veure: a) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346. b) Schmid, G.; Corain, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081-98. c) Shenhar, R.; Rotello, V. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 549-61. d) Thomas, K. G.; Kamat, P. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 888-98. e) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 26-36.

¹⁶⁸ Turkevich, J.; Kim, G. *Science*, **1970**, *169*, 873.

¹⁶⁹ Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Wyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.

¹⁷⁰ *Optical Properties of Metal Clusters*, Eds: U. Kreibitz, M. Vollmer, Springer Series in Materials Science 25, Springer **1995**

Algunes de les seves aplicacions^{167a} més importants són en el camp de la fluorescència, electroquímica, òptica no lineal, reconeixement molecular, química supramolecular, biosensors i, tot i que poc, en el camp de la catàlisi. Concretament, nanopartícules d'or suportades catalitzen l'oxidació de CO i hidrogen,^{171a,b} la reducció de NO,^{171c} algunes hidrogenacions^{171d} i la combustió catalítica del metanol.^{171e}

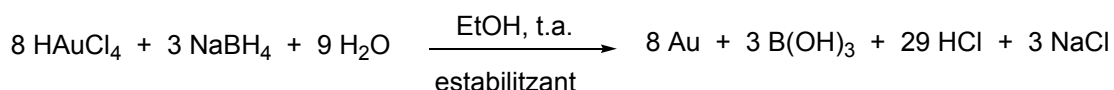
I pel que fa a nanopartícules d'or fluorades, trobem alguns exemples d'estabilització amb polímers (politetrafluoroetilens),¹⁷² tiols¹⁷³ i amines¹⁷⁴ polifluorats, per atrapament i coordinació, respectivament.

II.3.3.2. Assaigs de diferents reductors i estabilitzants per preparar nanopartícules d'or(0) solubles en fase fluorada

Degut al descobriment, en el nostre grup de recerca, que certs compostos polifluorats estabilitzaven nanopartícules de pal·ladi i les feien solubles en fase fluorada, sent aptes per la catàlisi bifàsica fluorada, va sorgir l'objectiu d'estendre aquest tipus d'estabilització a nanopartícules d'altres metalls, com per exemple l'or.

II.3.3.2.1. Hidrur de bor i sodi com a reductor

Com s'ha comentat en l'apartat anterior, el mètode de preparació més utilitzat a la bibliografia és el de reducció d'una sal d'or(III) utilitzant hidrur de bor i sodi.¹⁷⁵ Es va fer un primer intent reduint àcid tetracloroàuric amb hidrur de bor i sodi en etanol en presència del compost **18** a temperatura ambient (exp.4, **taula 16**, **esquema 44**).



Esquema 44. Reducció de l'àcid tetracloroàuric amb NaBH₄.

¹⁷¹ a) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 405-406. b) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Ijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309. c) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166. d) Andreeva, D.; Tabakova, T.; Idakiev, V.; Chistov, P.; Giovanoli, R. *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 9-14. e) Sukurai, H.; Haruta, M. *Catal. Today* **1996**, *29*, 361-365.

¹⁷² a) Cioffi, N.; Losito, I.; Torsi, L.; Farella, I.; Valentini, A.; Sabattini, L.; Zambonin, P. G.; Bleve-Zacheo, T. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 804. b) Convertino, A.; Valentini, A.; Bassi, A.; Cioffi, N.; Torsi, L.; Cirillo, E. N. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1565.

¹⁷³ Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir*, **2001**, *17*, 2291.

¹⁷⁴ a) Zuckerman, E.B.; Klabunde, K. J.; Olivier, B. J.; Sorensen, C.M. *Chem. Mat.* **1989**, *1*, 12. b) Klabunde, K. J.; Youngers, G.; Zuckerman, E. J. Tan, B. J.; Antrim, S.; Sherwood, P. M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 227.

¹⁷⁵ a) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802. b) Templeton, A.C.; Wuelfing, W.P. Murray, R.W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *1*, 27-36. c) Walker, C.H.; John, J.V.S.; Wisian-Neilson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3846-3847.

La reducció era massa ràpida i l'estabilització no es produïa. S'aconseguia recuperar el compost polifluorat i un sòlid fosc insoluble en dissolvents fluorats i que no presentava bandes de compostos orgànics a IR, atribuït a or metàl·lic (*bulk*).

Pensant que potser el que fallava era el tipus d'estabilitzant, es van provar altres compostos polifluorats senzills que havien anat bé per estabilitzar nanopartícules de Pd(0) tals com els que es mostren en la **figura 41**.

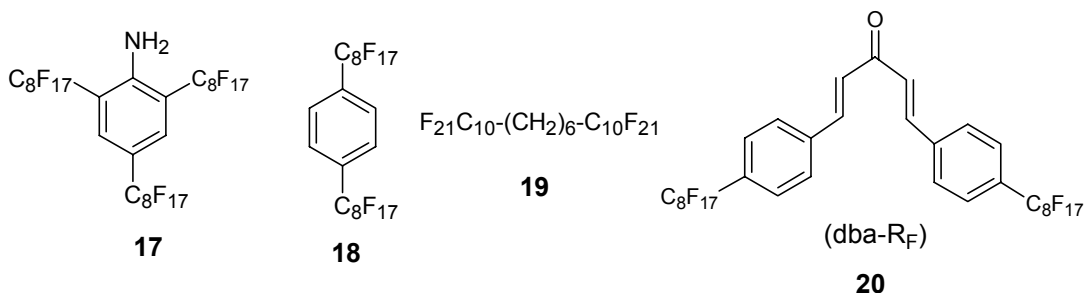


Figura 41. Compostos polifluorats utilitzats per estabilitzar nanopartícules d'Au(0). Preparats per l'objectiu en qüestió (**17**, **18**, **19**) o preparat anteriorment en el grup (**20**).

Per l'anilina **17** es varen provar tres relacions molars diferents respecte al metall (exp 1-3, **taula 16**). S'utilitza en la majoria de casos una petita quantitat de dissolvent fluorat per tal d'aconseguir la solubilització de l'estabilitzant. Pels compostos fluorats **19** i **20** es varen realitzar els assaigs descrits als experiments 5 i 6 de la **taula 16**, respectivament.

Taula 16. Intent de preparació de nanopartícules d'Au(0) per reducció amb NaBH₄.

| Exp. | H ₂ AuCl ₄ (mmol) | Estabilitzant (mmol) | NaBH ₄ (mmol) | Condicions |
|------|--|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 0.037 | 17 (0.036) | 0.81 | 2 mL CFC-113, 6 mL EtOH, 3 h. |
| 2 | 0.055 | 17 (0.112) | 1.07 | 3 mL CFC-113, 8 mL EtOH, 3 h. |
| 3 | 0.074 | 17 (0.035) | 1.63 | 3 mL CFC-113, 9 mL EtOH, 15 h. |
| 4 | 0.160 | 18 (0.160) | 2.57 | 30 mL EtOH ^a , 15 h. |
| 5 | 0.160 | 19 (0.139) | 2.68 | 30 mL EtOH ^a , 15 h. |
| 6 | 0.107 | 20 (0.208) | 2.14 | 8 mL CFC-113, 14 mL EtOH, 3 h. |

^a s'afegeix la mínima quantitat de CCl₂F-CClF₂ (CFC-113) per dissoldre l'estabilitzador.

En tots els casos la font d'Au és H₂AuCl₄ i l'hidrur s'afegeix suspès en aigua (2 mL) en addició lenta i després es deixa sota agitació a temperatura ambient les hores indicades.

Els resultats van ser els mateixos en tots els experiments, no s'obtenien nanopartícules malgrat produir-se la reducció.

Abans de canviar de reductor, es va intentar aplicar el mètode bifàsic de Brust al nostre sistema, però canviant la fase orgànica per una perfluorada, ja que els estabilitzants polifluorats utilitzats només són solubles en aquest tipus de dissolvents. Com que no es disposava de cap sal de tetraalquilamoni soluble en aquestes dues fases, aquosa i fluorada, es va fer servir una bona agitació aconseguida amb un emulsionador (ULTRATURRAX T25). Així doncs es va addicionar, lentament, una solució aquosa de borhidruir de sodi (0.828 mmol en 5 mL) a una emulsió de perfluorooctà (20 mL) i aigua (20 mL), que contenien dissolt el compost **18** (0.166 mmol) i el precursor metàl·lic HAuCl_4 (0.163 mmol), respectivament. Després de 10 minuts la fase fluorada era de color gris, però de seguida va precipitar un sòlid negre que no contenia bandes orgàniques a l'IR. Va precipitar, doncs, or metàl·lic (*bulk*) i del perfluorooctà es va recuperar **18**.

Fruit del contacte amb grups del CNRS francès va sorgir una altra col·laboració, aquest cop amb Catherine Reyé i Yannick Guari del *Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide* de la Universitat de Montpellier II. Estaven interessats en la preparació de síliques híbrides ordenades que continguessin cadenes fluorades com a materials útils per la dissipació d'energia en humidificadors mecànics¹⁷⁶ i per tractaments de superfícies degut a la seva resistència tèrmica i a la seva hidrofobicitat.¹⁷⁷ La preparació d'aquests materials consisteix en la co-hidròlisis i policondensació de tetraetilortosilicat (TEOS) i un organotrialkiloxisilà ($\text{R}_F\text{-Si}(\text{OR}')_3$) en presència d'un tensioactiu neutre (amina fluorada) o catiònic (sals d'amoni quaternaries fluorades) que actuï com a motlle per estructurar el material.¹⁷⁸

A la literatura es descriu l'estabilització de nanopartícules d'or amb sals d'amoni quaternaries,¹⁷⁹ per tant, l'objectiu de la col·laboració amb el grup de Montpellier era intentar estabilitzar nanopartícules d'or amb els tensioactius fluorats que utilitzaven de motlle per les seves síliques. A Montpellier van preparar el tensioactiu catiònic bromur de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciltrimetilamoni, **42**, seguint la ruta sintètica de l'**esquema 45**, i nosaltres varem intentar la preparació de nanopartícules d'or mitjançant el mètode de

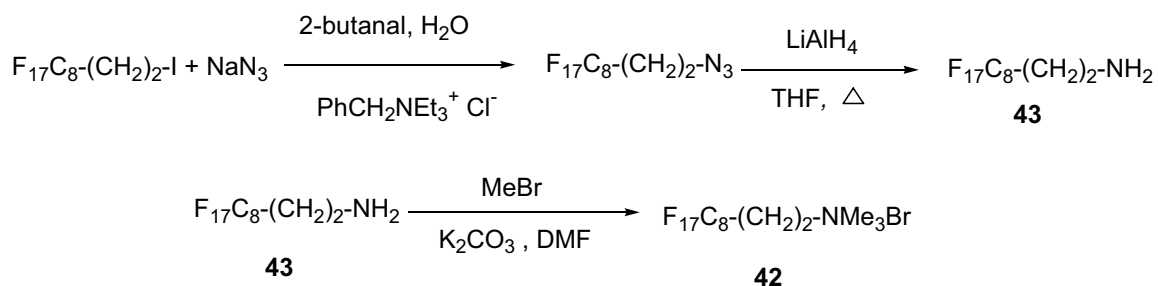
¹⁷⁶ Martin, T.; Lefevre, B.; Brunel, A.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Gobin, P.F.; Quinson, J.F.; Viger, G.; *Chem. Commun.*, **2002**, 24.

¹⁷⁷ Ameduri, B.; Boutevin, B.; Moreau, J.J.E.; Moutaabbid, H.; Wong Chi Man, M. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, *104*, 185.

¹⁷⁸ Porcherie, O.; Guari, Y.; Reyé, C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 538-543.

¹⁷⁹ a) Fink, J.; Kiely, C.J.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J. *Chem. Mat.*, **1998**, *10*, 922-926. b) Thomas, K.G.; Zajicek, J.; Kamat, P.V. *Langmuir*, **2002**, *18*, 3722-3727.

Brust descrit abans. En aquest cas, la sal d'amoni quaternària actua tan d'agent de transferència de fase com d'estabilitzant.



Esquema 45. Preparació del compost **42**.

Per abordar tal objectiu, es va addicionar una solució aquosa d'hidrur de bor i sodi, lentament, sobre una mescla de perfluorooctà i aigua, agitada vigorosament, contenint el tensioactiu catiònic **42** i el precursor HAuCl_4 , respectivament. Esperàvem coloració vermella de la fase fluorada, però era l'aquosa qui contenia tot el metall i l'estabilitzant. Es va realitzar una anàlisi HRTEM d'aquesta fase aquosa, dipositant una gota d'aquesta sobre una reixeta de microscòpia, i es va observar partícules d'or d'uns 20 nm de diàmetre molt aïllades unes de les altres (dissolució massa diluïda) (**figura 42a**). A la perifèria d'aquestes grans partícules apareixen unes de més petites d'uns 2 nm de diàmetre (**figura 42b**). Cal comentar que fent la difracció d'electrons, a part de veure el difractograma típic de l'or(0) fcc (*face centered cube*), hi ha uns altres punts corresponents a un altre tipus de cristal·lització (**figura 42c**).

Contràriament al que s'havia previst, les nanopartícules formades eren solubles en fase aquosa i no en fase fluorada. Es va intentar fer precipitar les nanopartícules, sense èxit, per addició de co-dissolvents de naturalesa diferent i refredant, però la suspensió col·loïdal era molt estable i es va decidir no insistir més en el tema.

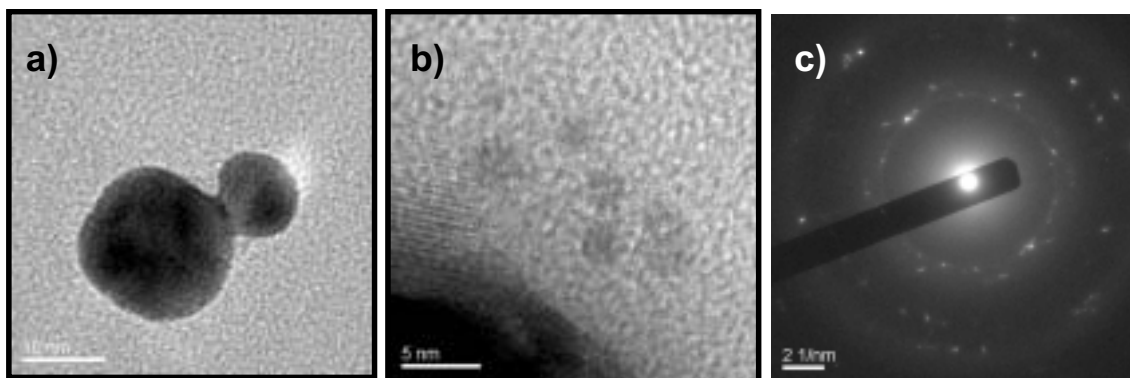
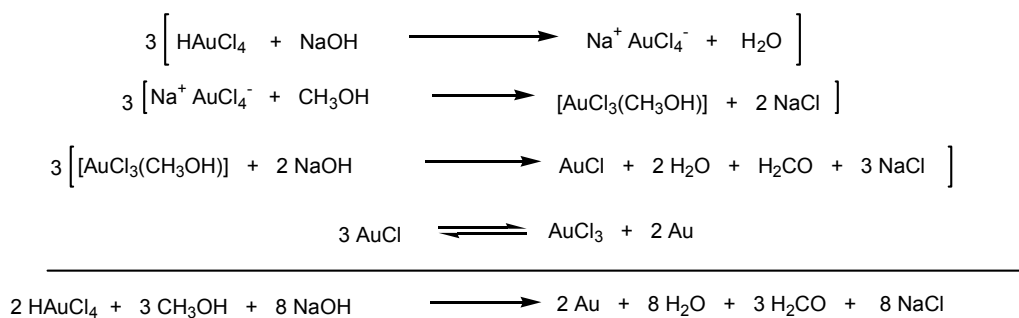


Figura 42. Imatges HRTEM i difracció d'electrons de nanopartícules d'or estabilitzades pel tensioactiu catiònic **42**. Les barres, d'esquerra a dreta, equivalen a 10 nm, 5 nm i 2 nm^{-1} , respectivament.

II.3.3.2.2. Metanol en medi bàsic com a reductor

A continuació es va assajar un altre reductor, metanol en medi bàsic (**esquema 46**).¹⁸⁰ El mètode consistia en dissoldre l'estabilitzador en la mínima quantitat de CFC-113, afegir HAuCl₄ i metanol fins a tenir una concentració d'or de 5 mM, protegir el sistema de la llum, addicionar 2 mL d'una dissolució de NaOH en metanol (0.5 M) i deixar agitant a temperatura ambient durant 3 hores com a mínim.



Esquema 46. Estequiometria de la reducció d'or(III) amb metanol en medi bàsic.

La solució que inicialment era groga anava canviant la coloració cap a púrpura. El sòlid format es va centrifugar i es va rentar amb MeOH, H₂O i acetona, successivament. El sòlid de color vermellós fosc era totalment soluble en dissolvents fluorats i els seus espectres de ressonància magnètica nuclear de protó i fluor i l'espectre de IR eren idèntics als de l'estabilitzant. D'aquest mètode, cal remarcar que sense la presència d'hidròxid sòdic no té lloc la reducció d'or.¹⁸⁰

Es va assajar el nou mètode, amb les condicions detallades a la **taula 17**, pels estabilitzants **17**, **18**, **19** (**figura 41**), amb el tensioactiu catiònic **42** de Montpelier, i amb l'amina comercial *1H,1H*-perfluorooctilamina, **44** (F₁₅C₇CH₂NH₂). Es van provar diferents relacions molars entre metall i els diferents estabilitzants. Com que varem tenir problemes per a la síntesi i purificació de la cetona **20** (tal com s'ha comentat en l'apartat II.3.1.4.) es va deixar d'utilitzar com a estabilitzant.

¹⁸⁰ Quinn, M.; Mills, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9840.

Taula 17. Preparació de nanopartícules d'Au(0) per reducció amb metanol en medi bàsic.

| Exp. | HAuCl ₄ (mmol) | Estabilitzant (mmol) | NaOH (mmol) | Condicions ^a |
|------|------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------------------|
| 1 | 0.108 | 17 (0.150) | 1.5 | (18 + 2) mL MeOH, 8 mL CFC-113 |
| 2 | 0.125 | 17 (0.140) | 1.5 | (18 + 2) mL MeOH, 8mL CFC-113 |
| 3 | 0.130 | 17 (0.064) | 0.7 | (12 + 5) mL MeOH, 6 mL CFC-113 |
| 4 | 0.206 | 18 (0.304) | 1.5 | (23 + 9) mL MeOH, 12 mL CFC-113 |
| 5 | 0.148 | 18 (0.138) | 1.0 | (6 + 2) mL MeOH, 10 mL CFC-113 |
| 6 | 0.145 | 19 (0.211) | 1.4 | (5 + 5) mL MeOH, 10 mL CFC-113 |
| 7 | 0.127 | 19 (0.128) | 1.25 | (18 + 2) mL MeOH, 10 mL CFC-113 |
| 8 | 0.119 | 42 (0.120) | 2.25 | (15 + 5) mL MeOH |
| 9 | 0.127 | 44 (1.310) | 4.1 | (23 + 9) mL MeOH |
| 10 | 0.256 | 44 (0.244) | 4.1 | (23 + 10) mL MeOH |

^a a temperatura ambient durant 15 h. i protegida de la llum.

Es va obtenir resultats positius (**taula 18**) excepte en l'experiment 3, on es van obtenir cristalls grans (observats per anàlisi TEM) enlloc de nanopartícules; i en l'experiment 8, on es va obtenir un sòlid vermell caracteritzat com or metàl·lic (*bulk*) al no presentar bandes orgàniques a l'IR.

Taula 18. Caracterització de nanopartícules d'Au(0)

| E | HAuCl ₄ :E ^a | Au: E ^b | %C | %H | %Au ^c | N ^d | d (nm) ^e | Dp (°C) ^f | Rdt (%) ^g | Vis (nm) ^h | Fig | |
|----|---------------------------------------|-----------------------|------|-------------------------|----------------------|----------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|-----|
| 1 | 17 | 0.72 | i | i | i | i | 6.8×10 ⁴ | 13 ± 5 | 69-70 | i | 560 | 43 |
| 2 | 17 | 0.89 | 0.44 | 24.31 24.22 | 0.30 0.30 | 5.83 | 4.8×10 ⁵ | 25 ± 7 | 55-56 | 16 | 569 | 44 |
| 3 | 17 | 2.05 | 6.5 | 12.47 14.26 14.75 | 0.32 0.19 0.17 | 49.22 | --- | ---- | 65-66 | 90 | i | --- |
| 4 | 18 | 0.68 | i | i | i | i | 8.5×10 ⁴ | 14 ± 9 | >150 | i | --- | 45 |
| 5 | 18 | 1.08 | 0.16 | 27.26 26.30 23.94 | 0.35 0.30 0.27 | 3.05 | 2.0×10 ⁶ | 40 ± 13 | 101- 102 | 4 | 593 | 46 |
| 6 | 19 | 0.54 | 0.07 | 27.75 28.01 | 1.01 0.14 | 1.17 | 5.7×10 ⁶ | 57 ± 30 | 117- 118 | 7 | 605 ^j | 47 |
| 7 | 19 | 1.0 | 0.73 | 24.19 24.08 | 0.72 0.82 | 11.15 | 1.7×10 ⁶ | 38 ± 11 | 115- 116 | 31 | 564 | 48 |
| 8 | 42 | 0.99 | i | i | i | i | i | i | i | i | i | --- |
| 9 | 44 | 0.1 | 1.78 | 15.35 15.51 | 0.32 0.32 | 30.43 | 9.8×10 ² | 3.2 ± 0.8 ^k | no fonen | 72 | 552 | 49 |
| 10 | 44 | 1.02 | 3.02 | 13.80 13.66 | 0.36 0.31 | 46.04 | 5.0×10 ² | 2.5 ± 0.6 ^k | no fonen | 69 | 592 | 50 |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loides segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat segons $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$, on 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura cúbica centrada a les cares. ^e Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre ± desviació estàndard). ^f Punt de descomposició. ^g Rendiment respecte l'or. ^h Longitud d'ona d'absorció màxima, d'una dissolució de les nanopartícules en CFC-113. ⁱ No determinat. ^j Longitud d'ona en la zona del visible, d'una dissolució de les nanopartícules en FC-77. ^k Diàmetre mesurat per HRTEM.

La microscòpia electrònica de transmissió (TEM) confirma la presència de les nanopartícules. Les imatges van ser preses a partir d'una dispersió de les nanopartícules d'Au(0) en CFC- 113 o $C_8F_{17}Br$, la qual es diposita sobre una reixeta de coure prèviament recoberta per un film de carboni. És necessari utilitzar un medi de dispersió que tingui una tensió superficial baixa per poder cobrir tota l'àrea de la reixeta amb la dispersió donant lloc a una capa fina i uniforme. Tot i així, utilitzant aquests dissolvents fluorats s'obtenen zones a la reixeta on s'acumula molt material col·loïdal, per tant hi ha molta densitat electrònica i les imatges no són del tot clares. Les micrografies electròniques obtingudes mostren evidències d'agregació que són conseqüència de la preparació de la mostra (evaporació de la fase continua fins a sequedat). S'ha de tenir en compte que l'agregació del col·loide en la dispersió serà molt menor que la que apareix a la imatge.

A partir de les imatges TEM es determina el diàmetre mitjà de les partícules dels diferents lots. Les partícules en general tenen formes rodones i en alguns casos hexagonals. En general, es suposa que els valors de les mides de nanopartícules mesurades mitjançant el procediment d'immobilització sobre una reixeta de TEM es corresponen bé amb els que es presenten en solució.

A continuació es mostren, a les **figures 43-51**, les imatges TEM, dels lots de nanopartícules d'or(0) de la **taula 18**, junt amb els histogrames que indiquen la distribució de la mida de partícula dels col·loides d'Au corresponents a cada mostra.

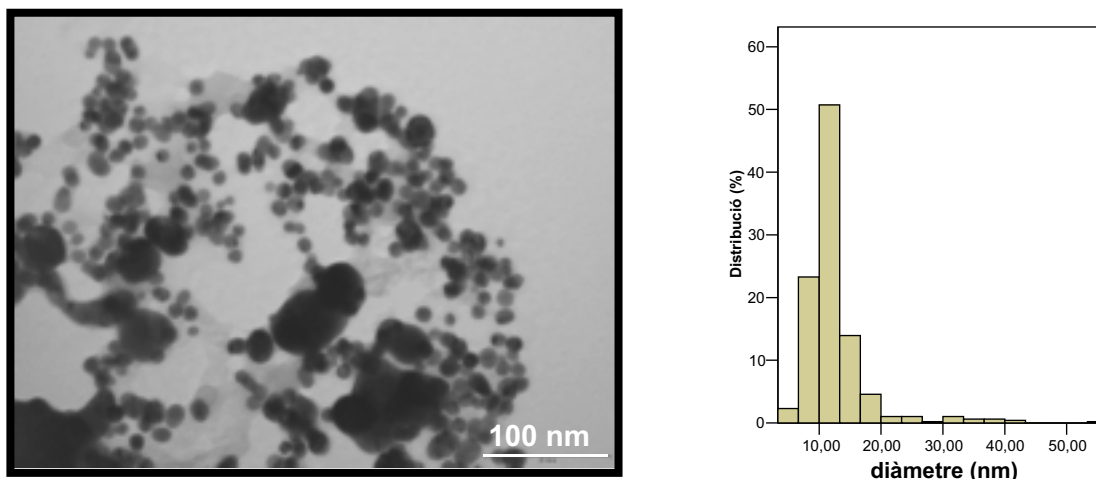


Figura 43. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $Au_n[17]$ (lot 1, **taula 18**) $d = 13 \pm 5$ nm. La barra és equivalent a 100 nm.

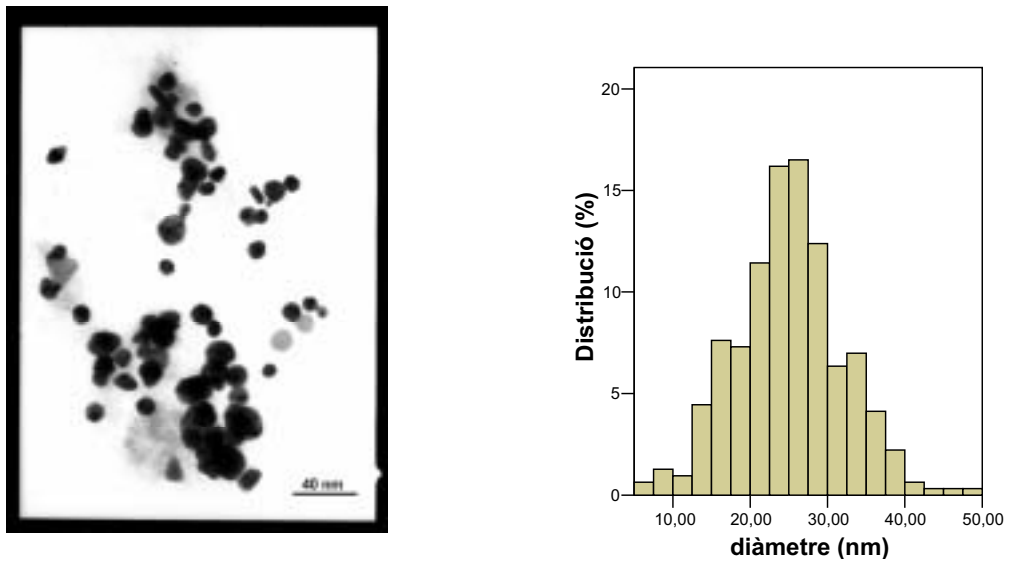


Figura 44. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $\text{Au}_n[17]$ (lot 2, taula 18) $d = 25 \pm 7$ nm. La barra és equivalent a 40 nm.

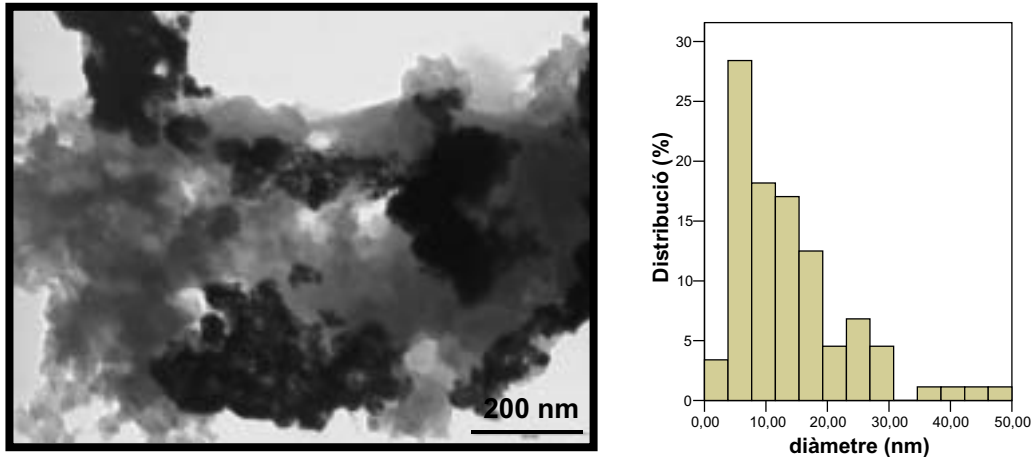


Figura 45. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $\text{Au}_n[18]$ (lot 4, taula 18) $d = 14 \pm 9$ nm. La barra és equivalent a 200 nm.

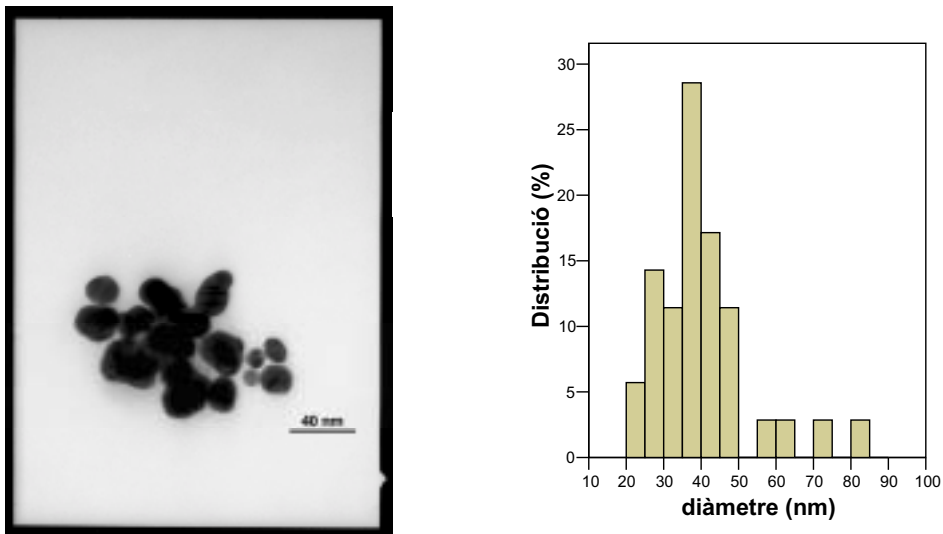


Figura 46. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or Au_n [18] (lot 5, taula 18) $d=40 \pm 13$ nm. La barra és equivalent a 40 nm.

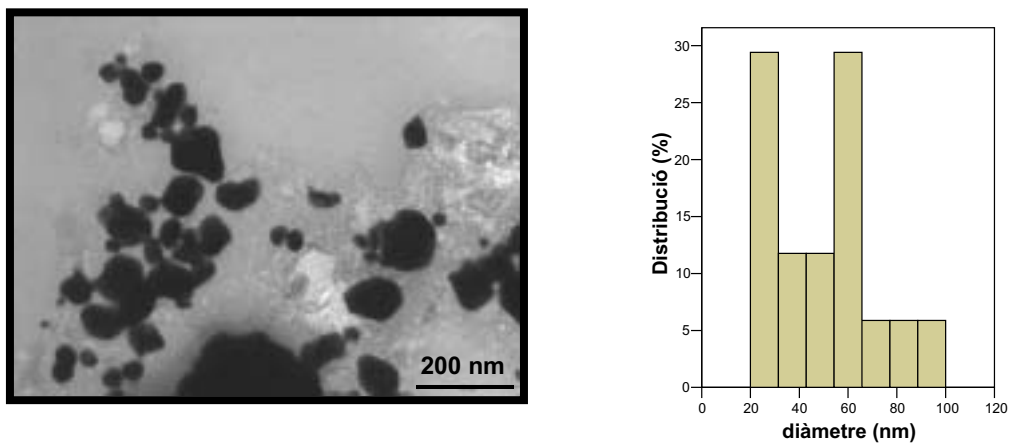


Figura 47. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or Au_n [19] (lot 6, taula 18) $d=57 \pm 30$ nm. La barra és equivalent a 200 nm.

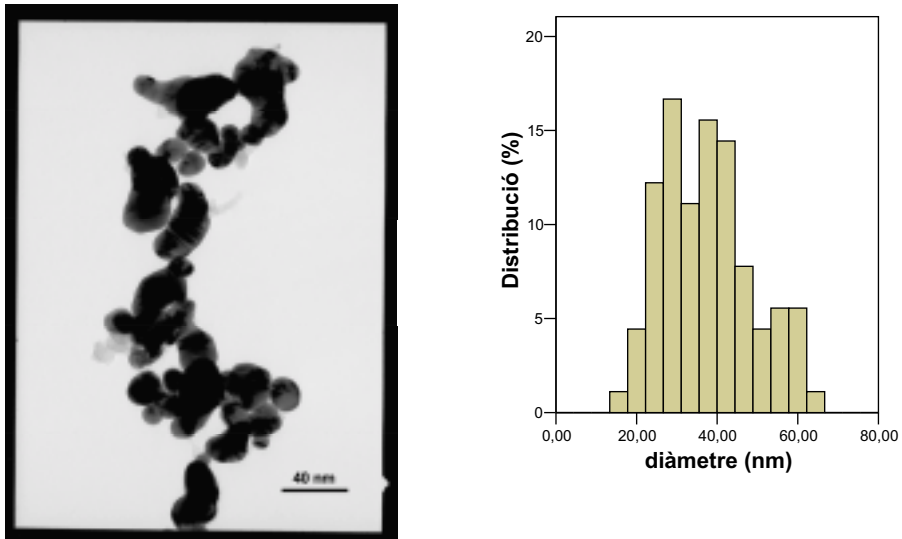


Figura 48. Imatge TEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $Au_n[19]$ (lot 7, **taula 18**) $d = 38 \pm 11$ nm. La barra és equivalent a 40 nm.

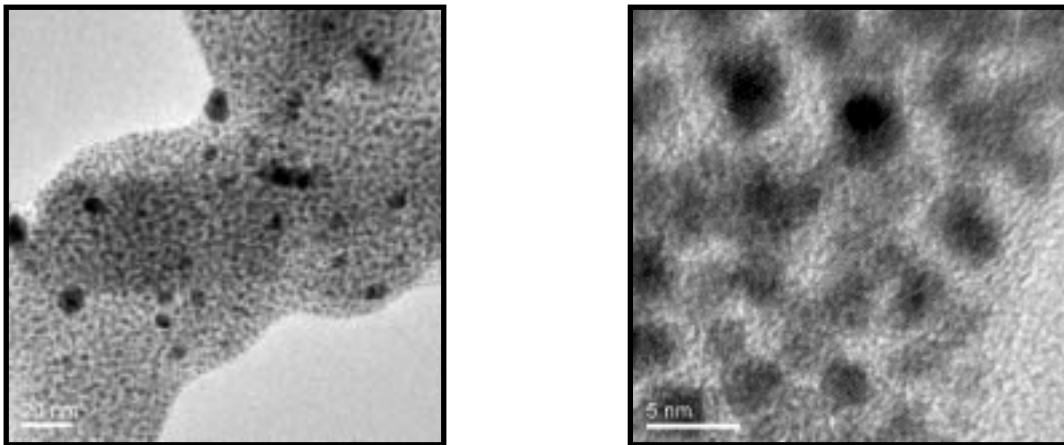
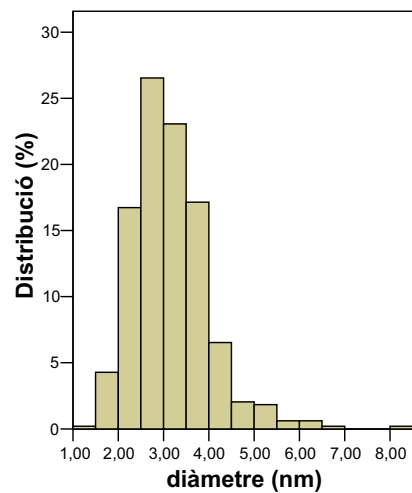


Figura 49. Imatge HRTEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $Au_n[44]$ (lot 9, **taula 18**) $d = 3.2 \pm 0.8$ nm. Les barres són equivalents a 20 nm i 5 nm (d'esquerra a dreta).



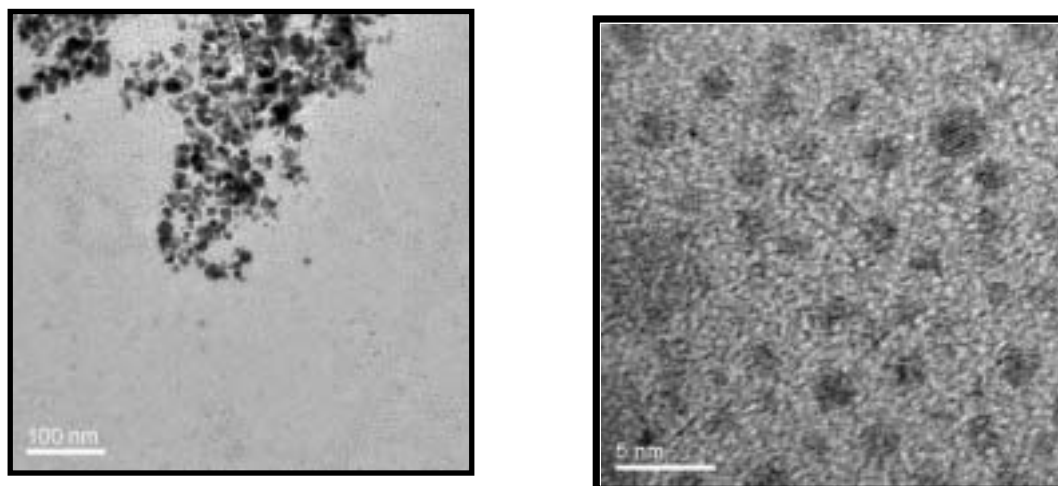
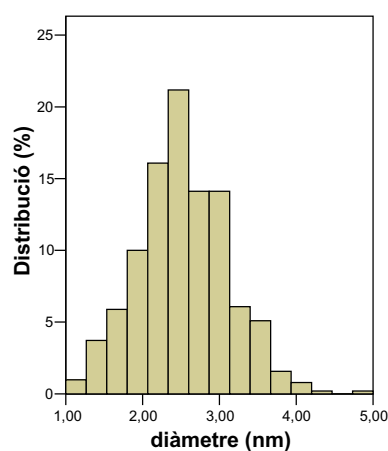


Figura 50. Imatge HRTEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or Au_n [44] (lot 10, **taula 18**) $d = 2.5 \pm 0.6$ nm. Les barres són equivalents a 100 nm i 5 nm (fotos d'esquerra a dreta).



De totes les mostres anteriors, s'ha comprovat que l'or es troba en estat cristal·lí fcc (Au(0)) al veure el difractograma típic per difracció de raigs X o per difracció d'electrons (en el cas d'utilitzar HRTEM) (**figura 51**).

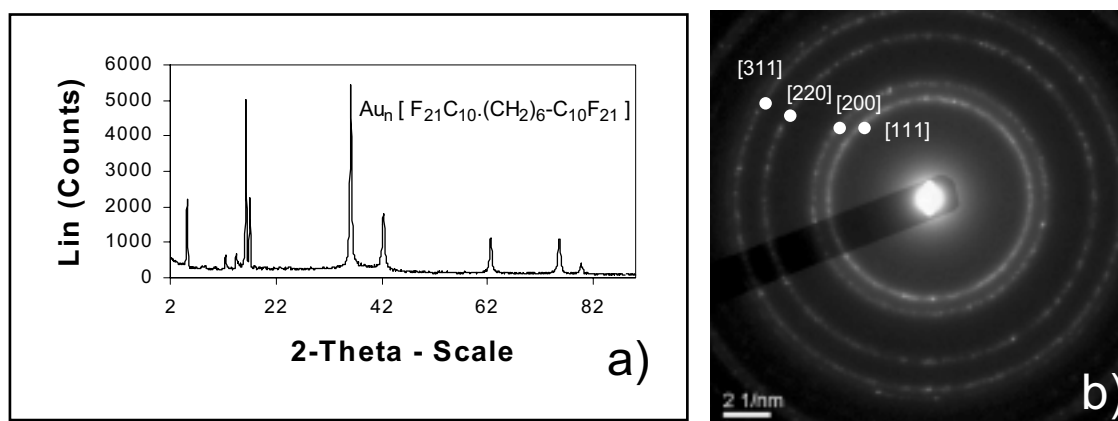


Figura 51. a) Difractograma de raigs X en pols del lot 7 (**taula 18**). b) Difracció d'electrons del lot 9 (**taula 18**).

Igual que en el cas del pal·ladi, l'estabilització per part dels hidrocarburs **18** i **19**, sense la presència de grups funcionals, ens intrigava. L'anilina **17** actua, probablement, de la mateixa manera que **18** i **19**, ja que l'àtom de nitrogen no pot jugar un paper nucleòfil o coordinant directe per raons electròniques i estèriques. La difracció de raigs X en pols ens va donar una informació significant. Com ja s'ha comentat amb anterioritat (apartat II.3.2.2), els compostos **17-19** donen un difractograma ben definit a baixos angles, entre 2-20 graus a l'escala 2θ , que indica un cert ordre en les molècules i que es manté en el material nanoparticulat.

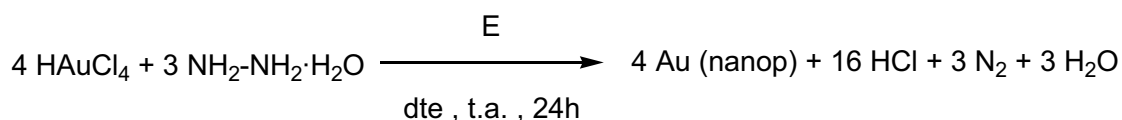
Dels resultats de la **taula 18**, tot i que no hi ha una tendència massa clara, podem treure la conclusió de que, per la majoria d'estabilitzants, a menor relació molar entre metall/estabilitzant (excés d'estabilitzant) aconseguim reduir la mida de les nanopartícules. Això no s'acompleix pels compostos **19** i **44**. En el cas de **19** (exp.6, **taula 18**), si ens fixem en l'anàlisi elemental d'or i el rendiment, podria ser que hi hagués hagut algun problema extern a l'estabilització i que en realitat no tinguéssim nanopartícules. Això es pot corroborar al fixar-nos en la imatge TEM. Més que nanopartícules semblen cristalls grans i per tant seria un cas semblant al del lot 3 de la **taula 18**. Pel compost **44** l'explicació va per un altre cantó. Aquest compost, a diferència dels demés estabilitzants utilitzats, compta amb un grup funcional d'amina primària lliure. Pot estabilitzar nanopartícules per un mecanisme diferent de **17-19**, per exemple la coordinació al metall a través del parell d'electrons lliure del grup amina. Aquesta hipòtesi es suporta veient que les nanopartícules obtingudes amb el compost **44** són molt més petites, amb gran diferència (evidenciat per HRTEM en les **figures 49** i **50**), que les altres obtingudes amb els lligands no-coordinants **17-19**.

Igual que pel pal·ladi, varem voler provar si en aquest mètode d'obtenció de nanopartícules d'or(0) l'isopropanol resultava millor reductor. Es va realitzar el mateix procediment experimental que l'experiment 2 de la **taula 17**, amb l'anilina fluorada **17** com a estabilitzant, però canviant el metanol per isopropanol. El resultat va ser completament diferent. Es va obtenir un sòlid negre insoluble en dissolvents fluorats i sense cap resta orgànica. L'estabilitzant es recuperava inalterat per extraccions de la mescla de reacció amb perfluorooctà.

II.3.3.2.3. Hidrazina com a reductor

Un altre reductor que també varem assajar va ser la hidrazina, també descrita a la literatura com a reductor de l'or en la formació de nanopartícules.¹⁸¹

Es va addicionar, en petites porcions, hidrat d'hidrazina (pur o en dissolució) a una suspensió del precursor d'or, l'àcid tetracloroàuric, i l'estabilitzant en THF sota agitació i a temperatura ambient (**esquema 47**, **taula 19**).



Esquema 47. Estequiometria de la reducció de l'Au(III) amb hidrazina.

Taula 19. Condicions per a la preparació de nanopartícules d'or(0) amb hidrazina com a reductor.

| Exp. | HAuCl ₄ (mmol) | 18 (mmol) | NH ₂ -NH ₂ ·H ₂ O (mmol) | Dissolvent |
|------|---------------------------|-----------|---|--------------------------------|
| 1 | 0.135 | 0.135 | 0.63 | THF (20 mL), CFC-113 (3 mL) |
| 2 | 0.176 | 0.176 | 10 en THF:H ₂ O (10 + 10 mL) | THF (10 mL) |
| 3 | 0.133 | 0.133 | 0.637 en H ₂ O (al 10%) | THF (20 mL) |
| 4 | 0.162 | 0.163 | 0.63 | THF (20 mL) |

Després de 24 hores a temperatura ambient s'obtingueren sòlids que no presentaven senyals de grups orgànics a l'IR, excepte en el cas de l'experiment 4 de la **taula 19** on el precipitat estava constituït per una barreja de grans agregats de matèria i petites nanopartícules englobades dins d'una matriu (**figura 52**).

¹⁸¹ a) Xu, X.; Stevens, M.; Cortie, M.B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2259-2266. b) Mandal, S.; Arumugam, S.K.; Adyanthaya, S.D.; Pasricha, R.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 43-47. c) Chiang, C.-L. *J. Coll. Int. Sci.* **2001**, 334-341. d) Spatz, J. P.; Roescher, A.; Möller, M. *Adv. Mat.* **1996**, *8*, 337-340. e) Jana, N.R.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280-14281. f) Mayer, A.; Antonietti, M. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 769-779. g) Liu, Y.; Cheng, S.Z.D.; Wen, X.; Hu, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 10500-10502.

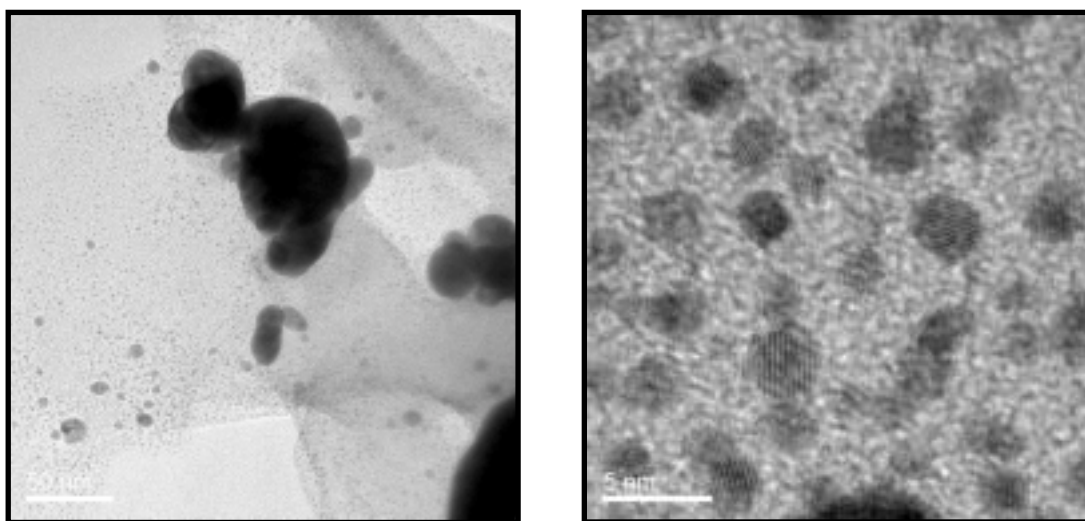
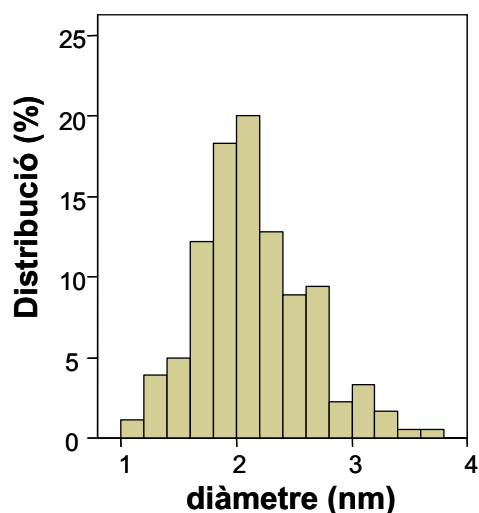


Figura 52. Imatges HRTEM i histograma de distribució de mida de partícula dels col·loides d'or $\text{Au}_n[18]$ (exp. 4, **taula 19**) $d = 2.1 \pm 0.5$ nm preparats amb hidrazina. Les barres són equivalents a 50 nm i 5 nm (fotos d'esquerra a dreta).



En vista dels resultats esperançadors, es va provar el mètode anteriorment descrit per tota la sèrie d'estabilitzants polifluorats **17**, **19**, **44** (exp. 1, 6, 7, **taula 20**), però en tots aquests nous casos s'obtenien sòlids producte de la barreja mecànica de l'estabilitzant **17** i or metàl·lic (*bulk*). Varem insistir en el mètode, provant diferents relacions molars entre metall i estabilitzant per millorar l'estabilització (exp. 2-5, **taula 20**), però es van obtenir els mateixos resultats negatius. El problema, doncs, residia en el mètode de reducció. Es van fer uns últims intents amb l'estabilitzant **18**, afegint alcohols, per la millor solubilització dels reactius (exp. 8, 9, **taula 20**), però tampoc es varen obtenir nanopartícules.

Taula 20. Extensió del mètode de reducció amb hidrazina a altres estabilitzants.

| Exp. | HAuCl ₄ (mmol) | estabilitzant (mmol) | NH ₂ -NH ₂ ·H ₂ O (mmol) | Dissolvent |
|------|---------------------------|----------------------|---|--------------|
| 1 | 0.254 | 17 (0.254) | 0.909 | THF (20 mL) |
| 2 | 0.163 | 17 (0.163) | 0.647 | THF (20 mL) |
| 3 | 0.163 | 17 (0.325) | 0.647 | THF (20 mL) |
| 4 | 0.080 | 17 (0.162) | 0.647 | THF (20 mL) |
| 5 | 0.162 | 17 (0.080) | 0.647 | THF (20 mL) |
| 6 | 0.254 | 19 (0.255) | 0.909 | THF (10 mL) |
| 7 | 0.254 | 44 (0.266) | 0.909 | THF (20 mL) |
| 8 | 0.162 | 18 (0.163) | 0.404 en MeOH (20 mL) | THF (20 mL) |
| 9 | 0.162 | 18 (0.163) | 0.63 en EtOH (20 mL) | EtOH (20 mL) |

Així doncs, resumint, la reducció amb hidrazina era un procés massa ràpid per què es produís l'estabilització dels clústers d'or(0) per part dels nostres lligands altament fluorats.

Recentment el treball amb els resultats referents a les nanopartícules d'or(0) estabilitzades per **17-19** i **44** obtingudes per reducció amb metanol en medi bàsic ha estat acceptat en la revista *Journal of Fluorine Chemistry*.

“Gold nanoparticles entrapped in heavily fluorinated compounds. M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, M. Tristany, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2005**, 126, 1435-1438”

II.3.4. Preparació i estudi de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.3.4.1. Nanopartícules de ruteni(0). Introducció

El ruteni és un metall de gran interès en catàlisi. En particular, les nanopartícules de ruteni(0) s'han utilitzat com a catalitzadors en la reducció selectiva del NO,¹⁸² en hidrogenacions,¹⁸³ piles de metanol¹⁸⁴ i en el creixement de nanotubs de carboni.¹⁸⁵ Recentment, Che i col·laboradors han proposat la utilització de nanopartícules de ruteni suportades sobre hidroxiapatita en la dihidroxilació i trencament oxidatiu d'alquens,¹⁸⁶ i Chang i col·laboradors descriuen nanopartícules de ruteni amb un paper catalític equivalent al de pal·ladi en la reacció de Heck i acoblaments creuats de Suzuki.¹⁸⁷

La preparació de nanopartícules és interessant degut al seu baix cost. La síntesi més utilitzada ha estat la reducció de sals de ruteni per agents reductors, com el borhidruir de sodi¹⁸⁸ i els alcohols. Amb alcohols de baix punt d'ebullició, tals com el metanol, és necessari un procés solvotermal per la completa reducció de la sal de ruteni.¹⁸⁹ Amb α -diols, com l'etanodiol, que tenen un punt d'ebullició més alt, és necessari escalfar a 150°C a pressió atmosfèrica.¹⁹⁰

Un altre mètode que ens permet obtenir nanopartícules de ruteni, amb diferents mides i textures, molt reproduïble i amb moltes avantatges, és la síntesi a través de la descomposició d'un precursor organometàl·lic de ruteni (aproximació organometàl·lica), desenvolupada per Chaudret i col·laboradors i explicada anteriorment amb detall a l'apartat II.1.2.6.¹⁹¹

¹⁸² Balint, I.; Miyazaki, A.; Aika, K. *J. Catal.* **2002**, *207*, 66.

¹⁸³ a) Bayner, R.; Viau, G.; Bonzon-Verduraz, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 3465. b) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S.R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734-3740. c) Yu, W.; Liu, M.; Ma, X.; Liu, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208*, 439.

¹⁸⁴ Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; Bolton, G.A.; MacDougall, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8028-8037.

¹⁸⁵ Geng, J.; Ducati, C.; Shepard, D. S.; Chhowalla, M.; Johnson, B. F. G.; Robertson, J. *Chem. Commun.* **2002**, 1112.

¹⁸⁶ Ho, C.-M.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3303.

¹⁸⁷ Na, Y.; Park, S.; Han, S. B.; Han, H.; Ko, S.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 250-258.

¹⁸⁸ Yang, J.; Lee, J. Y.; Deivaraj, T.C.; Too, H.-P. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 308.

¹⁸⁹ Gao, S.; Zhang, J.; Zhu, Y.-F.; Che, C.-M. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 739.

¹⁹⁰ a) Miyazaki, A.; Takeshita, K.; Aika, K.-I.; Nakano, Y. *Chem. Lett.* **1998**, 361. b) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Silvert, P.-Y.; Tekaiia-Elhissen, K. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1277. c) Yang, J.; Deivaraj, T.C.; Too, H.-P.; Lee, J.Y. *Langmuir* **2004**, *20*, 4241.

¹⁹¹ a) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584. b) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736. c) Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118.

Pel que fa als estabilitzants més utilitzats per prevenir l'aglomeració de les nanopartícules de ruteni, trobem polímers com la poli(vinilpirrolidona) (PVP)^{183c,190b} o tensioactius, com tiols o amines de cadena llarga.^{191a} Un altre tipus d'estabilització, l'electrostàtica, es dóna amb cations¹⁸⁸ o anions^{186,190c} resultant nanopartícules solubles en aigua, sent interessants per certes aplicacions en catàlisi o per la immobilització sobre una superfície d'òxid. Altres combinen els dos tipus d'estabilització.¹⁹²

Pel que fa a nanopartícules de ruteni estabilitzades per compostos polifluorats, només es coneix un exemple, on a partir de la descomposició tèrmica del precursor Ru₃(CO)₁₂ es dipositen nanopartícules sobre el polímer perfluorat Nafion®, per constituir un elèctrode per estudis de la reducció electroquímica de l'oxigen.¹⁹³

II.3.4.2. Intents de preparació de nanopartícules de ruteni(0) per reducció d'una sal metàl·lica i per descomposició tèrmica

Per preparar les nanopartícules de ruteni els mètodes que teníem més a l'abast als nostres laboratoris eren el de reducció d'una sal metàl·lica i el de descomposició tèrmica (**taula 21**).

Es va fer un primer intent, ingenu, de reduir tricolor de ruteni amb metanol a 60°C en presència d' 1,4-bis(perfluorooctil)benzè **18**, on s'hauria de formar formaldehid i àcid clorhídric per analogia a la reducció de Pd(II). Després de tot un dia de reacció es va recuperar el compost fluorat i una dissolució de tricolor de ruteni (exp. 1, **taula 21**). Per dur a terme la reducció del ruteni amb metanol¹⁹⁴ es va haver d'escalfar la reacció a 175°C i fer-la en tub tancat. En aquest experiment es va obtenir un sòlid gris, però al redissoldre'l en un dissolvent fluorat, tal com 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113) va quedar un sòlid negre en suspensió (ruteni metàl·lic *bulk*, ja que no presentava bandes d'absorció característiques de compostos orgànics a IR) i a la solució hi teníem el compost fluorat dissolt. El metall s'havia reduït formant un agregat, però no havia format nanopartícules (exp. 2, **taula 21**).

Altres intents es van dur a terme, inspirant-nos en articles de la bibliografia, utilitzant hidrur de bor i sodi¹⁹⁵ o propanodiol¹⁹⁶ com a reductors, en

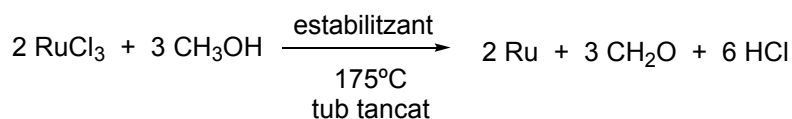
¹⁹² Chakroune, N.; Viau, G.; Ammar, S.; Poul, L.; Veautier, D.; Chehimi, M.M.; Mangeney, C.; Villain, F.; Fiévet, F. *Langmuir*, **2005**, *21*, 6788-6796.

¹⁹³ Solorza-Feria, O.; Durón, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 451.

¹⁹⁴ Gao, S.; Zhang, J.; Zhu, Y-F.; Che, C-M. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 739.

¹⁹⁵ a) Greci, M.T.; Pathak, S.; Mercado, K.; Prakash, G.K.S.; Thompson, M.E.; Olah, G.A. *J. Nanosci. Nanotech.* **2001**, *1*, 3. b) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. *Nanostruct. Mater.* **2000**, *11*, 1277.

presència del mateix compost **18** (exp. 3 i 4, **taula 21**), però en tots els casos es recuperava el compost fluorat per un cantó i un sòlid negre inorgànic per l'altre.



Esquema 48. Estequiometria de la reducció de tricolorur de ruteni amb metanol.

Taula 21. Intents de preparació de nanopartícules de ruteni (0) per diferents mètodes.

| Exp. | Font de ruteni (mmol) | Mètode | Estabilitzant (mmol) | Condicions |
|------|--|------------------|--------------------------------|--|
| 1 | RuCl ₃ ·xH ₂ O (0.246) | Reducció | 18 (0.467) | 10 mL MeOH, 60°C, 17 h. |
| 2 | RuCl ₃ ·xH ₂ O (0.319) | Reducció | 18 (0.380) | 10 mL MeOH, 175°C, tub tancat, 24h |
| 3 | RuCl ₃ ·xH ₂ O (0.310) | Reducció | 18 ^a (0.280) | 3.43 mmol NaBH ₄ / 2 mL H ₂ O, 50 mL MeOH, t.a., 30' |
| 4 | RuCl ₃ ·xH ₂ O (0.306) | Reducció | 18 (0.345) | 70 mL propanodiol, 150 °C, 15 h. |
| 5 | Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.220) | Descomp. tèrmica | p-xilè | 2 mL p-xilè, 160°C, 72 h. |
| 6 | Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.247) | Descomp. tèrmica | FC-43 | 2 mL FC-43, 180°C, 58 h. |
| 7 | Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.238) | Descomp. tèrmica | 18 (0.230) | 6 mL FC-43, 200°C, 24 h. |

^a dissolt en la mínima quantitat de CFC-113

Es va canviar de mètode de preparació, assajant la descomposició tèrmica del trisrutenidodecacarbonil. Primer de tot, seguint una metodologia descrita a la

¹⁹⁶ Viau, G.; Toneguzzo P.; Pierrard, A.; Acher, O.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. *Scripta Materialia* **2001**, *44*, 2263.

literatura¹⁹⁷, es va intentar aconseguir nanopartícules estabilitzades per dissolvent (p-xilè) (exp. 5, **taula 21**). Ni amb p-xilè ni amb un dissolvent fluorat tal com FC-43 (exp. 6, **taula 21**) es van obtenir nanopartícules, sempre s'obtenia ruteni(0) metàl·lic incrustat a les parets del baló. En l'exp. 5 la banda d'absorció dels carbonils a IR no desapareixia a 160°C, cosa que ens va fer pujar la temperatura fins a 180°C en l'exp. 6 per tal que la descomposició fos completa. Es va intentar modificar el mètode introduint, a part del dissolvent fluorat, un compost fluorat tal com **18** (exp. 7, **taula 21**). Els resultats van ser els mateixos: es recuperava el compost fluorat i ruteni(0) aglomerat. En aquest punt es va deixar l'estudi d'aquests mètodes per a l'obtenció de nanopartícules de ruteni(0).

II.3.4.3. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) per reducció i desplaçament del lligand en un compost organometàl·lic

Fruit de la participació en un ajut per a Programes Internacionals de Cooperació Científica (PICS) amb el CNRS francès sobre nanopartícules metàl·liques i catàlisi ens varem posar en contacte amb Bruno Chaudret i Karine Philippot i va ser possible realitzar una estada de 4 mesos en els seus laboratoris a Toulouse. L'objectiu de la col·laboració era provar els nostres compostos polifluorats (**figura 53**) en l'estabilització de nanopartícules de ruteni preparades segons el seu mètode, l'aproximació organometàl·lica.

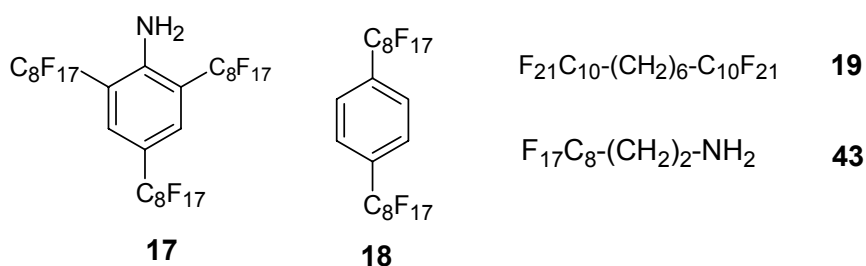
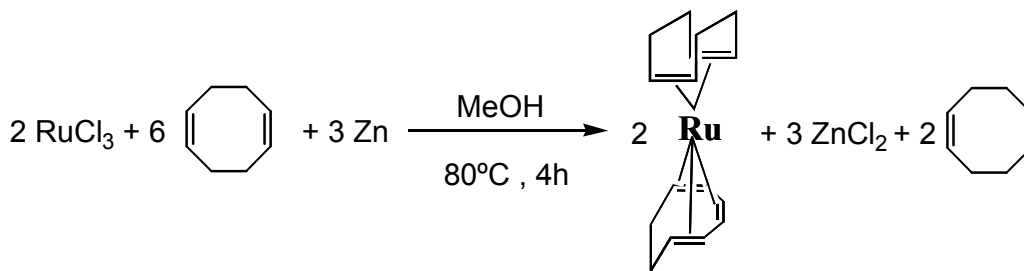


Figura 53. Productes polifluorats a actuar com estabilitzants de nanopartícules de ruteni.

Tal com s'ha comentat en la introducció, aquest mètode és molt reproducible i permet obtenir nanopartícules amb un bon control de mida i distribució de mida, però calia veure si els nostres compostos les aconseguien estabilitzar.

¹⁹⁷ Le Rhun, V.; Garnier, E.; Pronier, S.; Alonso-Vante, N. *Electrochemistry Communications*. **2000**, *2*, 475.

Primer de tot es va preparar el precursor de ruteni, l'organometàl·lic Ru(COD)(COT) segons la síntesi de l'**esquema 49**, descrita per Pettuci i col·laboradors¹⁹⁸ al 1983 i molt coneguda a l'equip de Bruno Chaudret. Aquesta consisteix en una reducció del tricolorur de ruteni amb zinc en metanol a 80°C, en presència de ciclooctadiè. Després de 4 hores de reacció, extracció del producte amb toluè i recristal·lització, s'aconsegueix el producte en un 19% de rendiment, com uns cristalls grocs molt sensibles a l'aire i a l'aigua.



Esquema 49. Síntesi de Ru(COD)(COT).

II.3.4.3.1. Nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades pels compostos **17** i **43**

A continuació es va assajar la preparació de nanopartícules. Es van reproduir les condicions estàndard¹⁹⁹ del laboratori Chaudret, però adaptades al nostres lligands polifluorats. Com a estabilitzants es va començar per provar els que contenen el grup amina (l'amina aromàtica **17** preparada a Barcelona i l'amina alifàtica **43**, preparada a Montpellier, fruit de la col·laboració amb Yannick Guari), per semblança amb als estabilitzants de tipus amina que feien servir el grup de Toulouse i la per la hipòtesi del caràcter coordinant del nitrogen (**taula 22**).

¹⁹⁸ Pettuci, P.; Vituli, G. *Inorganic Synthesis*. **1983**, 22, 178.

¹⁹⁹ Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M-J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(31), 7584-7593

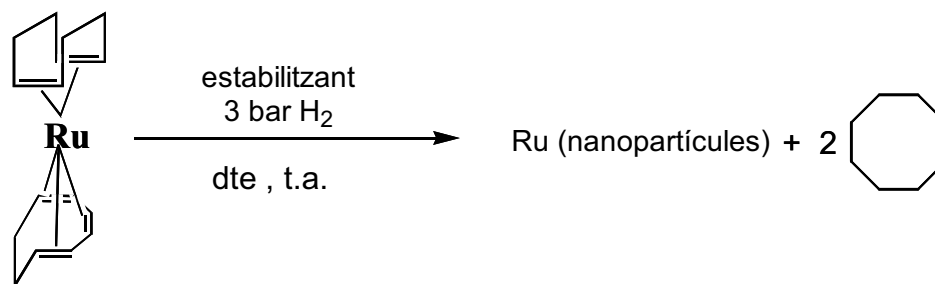
Taula 22. Condicions assajades per la preparació de nanopartícules de ruteni(0) amb els estabilitzants **17** i **43**.

| Exp | Ru(COD)(COT) (mmol) | E (mmol) | Dissolvent (mL) | Morfologia observada per TEM |
|-----|------------------------|-------------------|--------------------|--|
| 1 | 0.194 | 17 (0.039) | CFC-113 30 mL | Esferes de 100-150 nm de diàmetre homogènies en mida (Figura 54a) |
| 2 | 0.190 | 17 (0.190) | CFC-113 30 mL | Agregats esfèrics de ~100 nm formats de petites nanopartícules (Figura 54b) |
| 3 | 0.193 | 17 (0.197) | THF 30 mL | Nanopartícules de ~3 nm ben dispersades (Figura 55) |
| 4 | 0.372 | 17 (0.378) | THF 60 mL | Nanopartícules 2.9 ± 0.6 nm formant un agregat (Figura 56) |
| 5 | 0.217 | 43 (0.215) | CFC-113 30 mL | Taques no gaire denses |
| 6 | 0.200 | 43 (0.207) | THF 30 mL | Nanopartícules de ~2 nm que s'agreguen formant grups esfèrics de ~100 nm, l'agregació es trenca al redispersar el sòlid en CFC-113 |
| 7 | 0.371 | 43 (0.374) | THF 60 mL | Nanopartícules de 2.50 ± 0.36 nm que s'agreguen formant grups esfèrics de 50-100 nm, l'agregació es trenca al redispersar el sòlid en CFC-113 (Figura 59) |

Descomposicions portades a terme sota 3 bars d'hidrogen en el dissolvent indicat, sota agitació i a temperatura ambient durant 20 hores.

Així doncs es pretenia descomposar Ru(COD)(COT) sota 3 bars d'hidrogen en presència de l'estabilitzant en el dissolvent apropiat (**esquema 50**). Es va triar el 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113) per dissoldre l'estabilitzant **17** ja que el precursor de ruteni també era soluble. Es va portar a terme la pressurització del reactor (ampolla

de Fischer-Porter), contenint la solució de l'estabilitzant i el precursor metàl·lic en relació molar **17/ Ru 0.2**, sota 3 bars d'hidrogen (exp.1, **taula 22**).



Esquema 50. Descomposició de Ru(COD)(COT).

Immediatament la solució inicial groga es va tornar de color marró fosc i es va deixar sota agitació a temperatura ambient 20 hores. D'aquesta solució es va fer una anàlisi TEM i es van observar esferes de 100-150 nm de diàmetre homogènies en talla (**figura 54a**). De la solució negra es va fer precipitar les nanopartícules per addició d'un codissolvent (pentà). Posteriors rentats del sòlid filtrat permetien eliminar l'estabilitzant lliure. El sòlid gris fosc, sempre manipulat sota atmosfera inert, contenia les bandes característiques de l'enllaç C-F a l'IR, cosa que indicava la presència de l'estabilitzant.

Es va a dur a terme la mateixa preparació, però augmentant la relació molar d'estabilitzant-metall a 1.0 per tal d'afavorir l'estabilització (exp.2, **taula 22**). En aquest cas es van observar les mateixes esferes que en el cas anterior, però lleugerament més petites i formades de petites partícules (**figura 54b**). Per tant, l'estabilització és produïa, però les condicions de preparació no eren encara les més adequades.

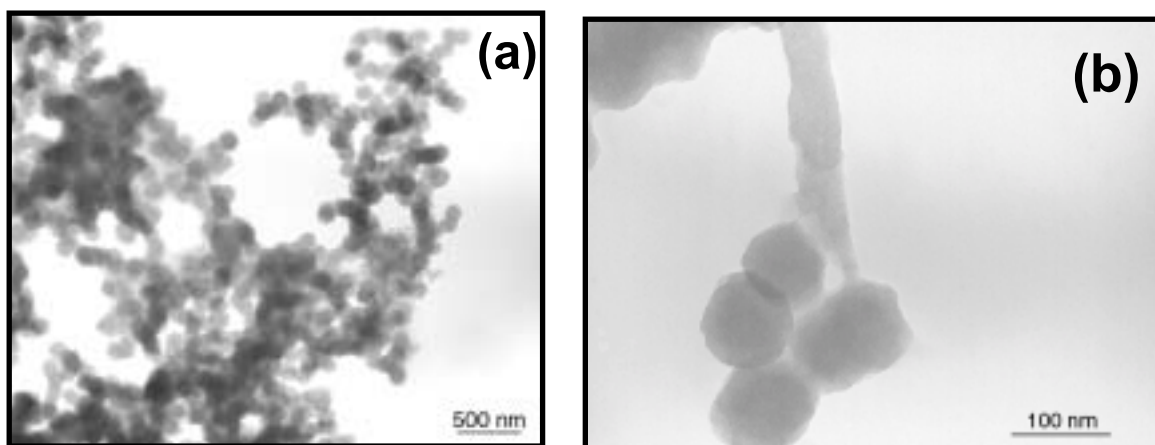


Figura 54. Imatges TEM de nanopartícules de ruteni(0) preparades en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113) amb relacions molars (a) **17/Ru=0.2** (exp.1, **taula 22**) (la barra equival a 500 nm) i (b) **17/Ru=1.0** (exp.2, **taula 22**) (la barra equival a 100 nm).

Per optimitzar les condicions es va decidir portar a terme la reacció en THF, tal com havien descrit Chaudret i col·laboradors per altres lligands tals com amines, tiols, fosfines o polímers i amb una relació molar **17**/Ru de 1.0 (ja que semblava l'adequada) (exp.3, **taula 22**). L'anilina **17** no era del tot soluble en aquest dissolvent, però tot i així es va pressuritzar l'ampolla amb hidrogen i es va operar de la mateixa manera que en els casos anteriors. En atmosfera d'hidrogen la solució es tornava completament negra i l'anàlisi TEM d'aquesta mostrava petites nanopartícules ben dispersades per tota la reixeta de microscòpia (**figura 55**).



Figura 55. Imatge TEM de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **17** preparades en THF (exp.3, **taula 22**).

Es va prosseguir a repetir l'experiment anterior amb més quantitat de productes de partida (exp.4, **taula 22**) i es va comprovar que la mida de les partícules era reproduïble, però a la reixeta de microscòpia s'observava un agregat. En aquest cas, les nanopartícules van precipitar sense l'addició d'un codissolvent i per tant només va caldre filtrar el sòlid i rentar-lo amb pentà. Es va fer una extensa caracterització del material (exp.4, **taula 23** i **figura 56**) format per nanopartícules de 33 nm contenint l'anilina **17**. Experiments WAXS van confirmar la presència de ruteni(0) hcp (*hexagonal close-packed*), al coincidir la dispersió de raigs X de la mostra amb el la del patró de Ru(0) (**figura 57**). A més a més, mitjançant aquest espectre també és possible treure informació de la mida de les partícules (2.5 nm). De l'anàlisi termogravimètrica (**figura 58**) de les nanopartícules en estat sòlid es conclou que la mostra perd un 85% de massa i en un sol procés centrat al voltant de 280°C, confirmant les dades de l'anàlisi elemental de la mostra amb un contingut en metall al voltant del 15%.

Taula 23. Caracterització d'alguns lots de nanopartícules de ruteni(0).

| Exp. | E | Ru(COD) (COT):E ^a | Ru: E ^b | %C | %H | %F | %Ru ^c | n ^o at. ^d | d (nm) ^e | Rdt (%) ^f | Fig |
|------------------------------------|----|---------------------------------|-----------------------|-------|------|-------|------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------|
| Exp.4 taula 22 | 17 | 0.99 | 1.86 | 21.33 | 0.15 | 64.71 | 11.58 | 9.5Δ10 ² | 2.9 ∂ | 66 | 56 |
| | | | | 22.08 | 0.14 | 62.79 | | 0.6 | 57 | | |
| | | | | 23.09 | 0.10 | | | | 58 | | |
| | | | | 23.18 | 0.00 | | | | | | |
| Exp.7 taula 22 | 43 | 0.99 | 2.23 | 15.09 | 0.50 | 41.08 | 28.26 | 3.9Δ10 ² | 2.50 ∂ | 39 | 59 |
| | | | | 15.03 | 0.48 | | | 0.36 | 60 | | |
| | | | | | | | | | 61 | | |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loides segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat segons $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$, on 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura hexagonal compacte. ^e Mida mitja de partícula determinat per HRTEM (diàmetre ∂ desviació estàndard). ^f Rendiment respecte el ruteni.

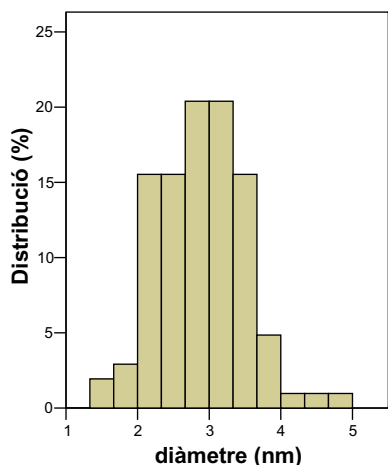
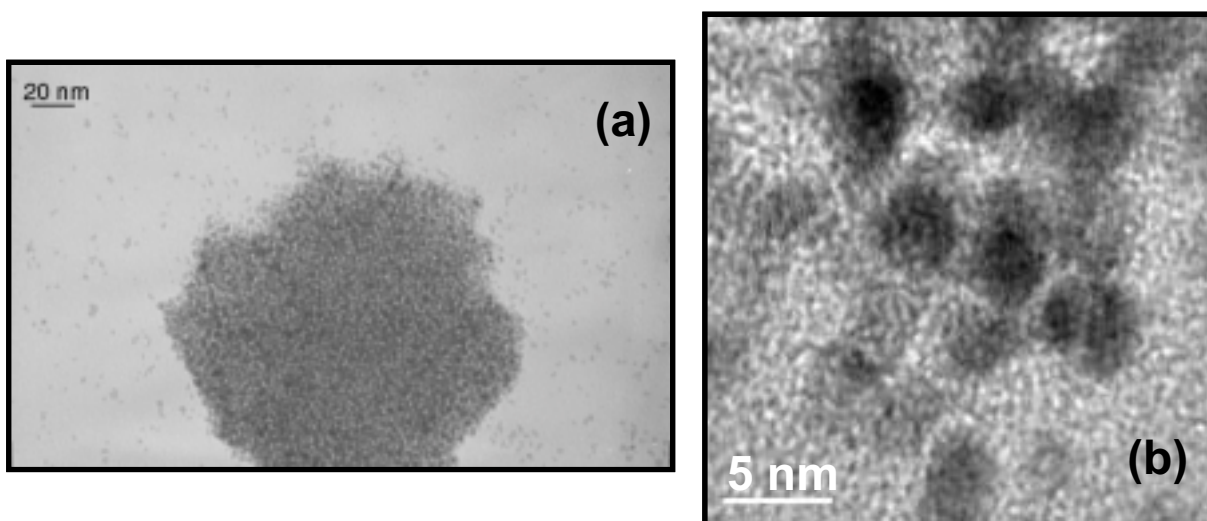


Figura 56. Imatges (a) TEM, (b) HRTEM i histograma de distribució de talla de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 17 (exp.4, **taula 22** i **taula 23**) (les barres equivalen a 20 i 5 nm respectivament).

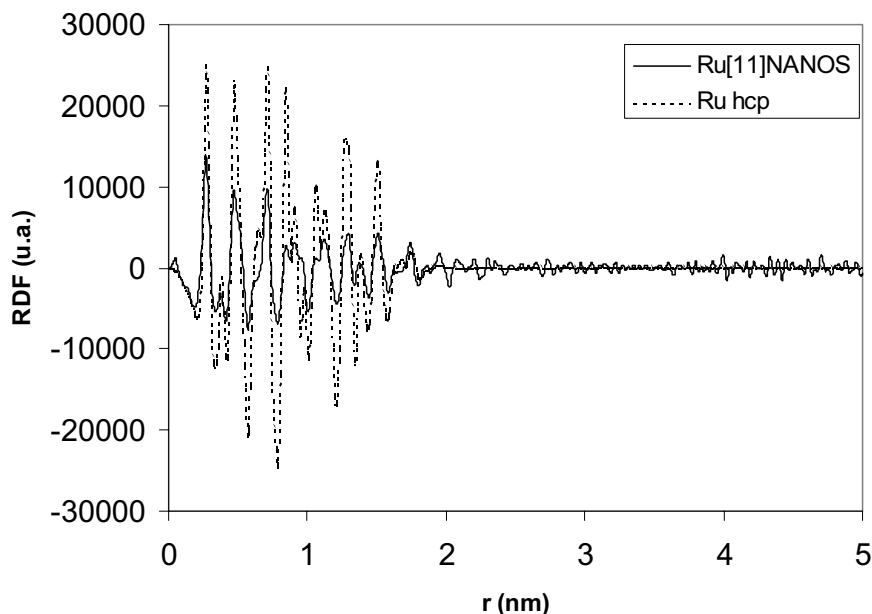


Figura 57. Diffractograma de WAXS del col·loide $\text{Ru}_n[17]$ (exp.4, taula 22 i taula 23).

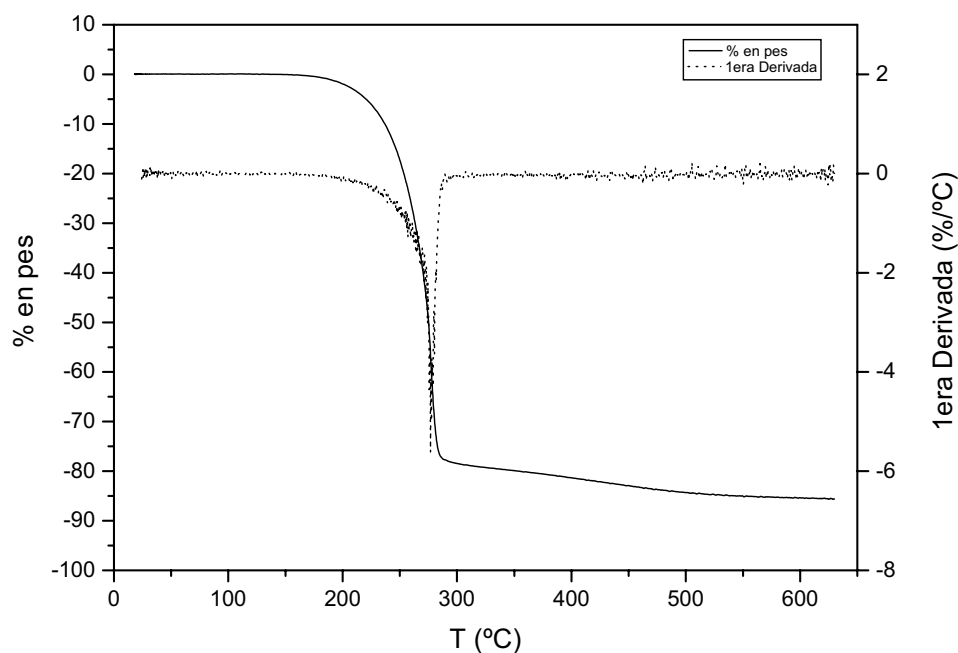


Figura 58. Anàlisi termogravimètrica del col·loide $\text{Ru}_n[17]$ (exp.4, taula 22 i taula 23).

Per l'amina **43** es va seguir el mateix mètode operatori, amb una relació molar de **43**/ Ru de 1.0. La descomposició en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà va donar unes imatges TEM d'un material no ben definit (exp.5, **taula 22**). En canvi, la reacció en THF va donar-nos una sèrie d'agregats esfèrics d'uns 100 nm de diàmetre, homogenis en mida, i constituïts de partícules més petites (exp.6, **taula 22**). Es va repetir

l'experiment amb més quantitat de productes de partida i el resultat va ser més o menys reproduït, agregats esfèrics de 50-100 nm constituïts d'altres partícules (exp.7, **taula 22 i 23, figura 59a**). La precipitació del sòlid va realitzar-se per addició de pentà i refredant el sistema. La mateixa exhaustiva caracterització es va portar a terme (exp.7, **taula 22 i 23**). Per tal de poder mesurar bé la mida de les petites partícules varem realitzar l'anàlisi TEM del sòlid redispersat en un altre dissolvent, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà. En aquest cas els agregats esfèrics es trencaven i la reixeta de microscòpia quedava coberta per un tel de nanopartícules (**figura 59b**). De micrografies amb més resolució (HRTEM) (**figura 59c**) es va poder mesurar el diàmetre, obtenint nanopartícules hcp de Ru(0) (confirmat per experiments WAXS, **figura 60**) d'uns 2 nm de diàmetre ($d = 2.50 \pm 0.36$ nm).

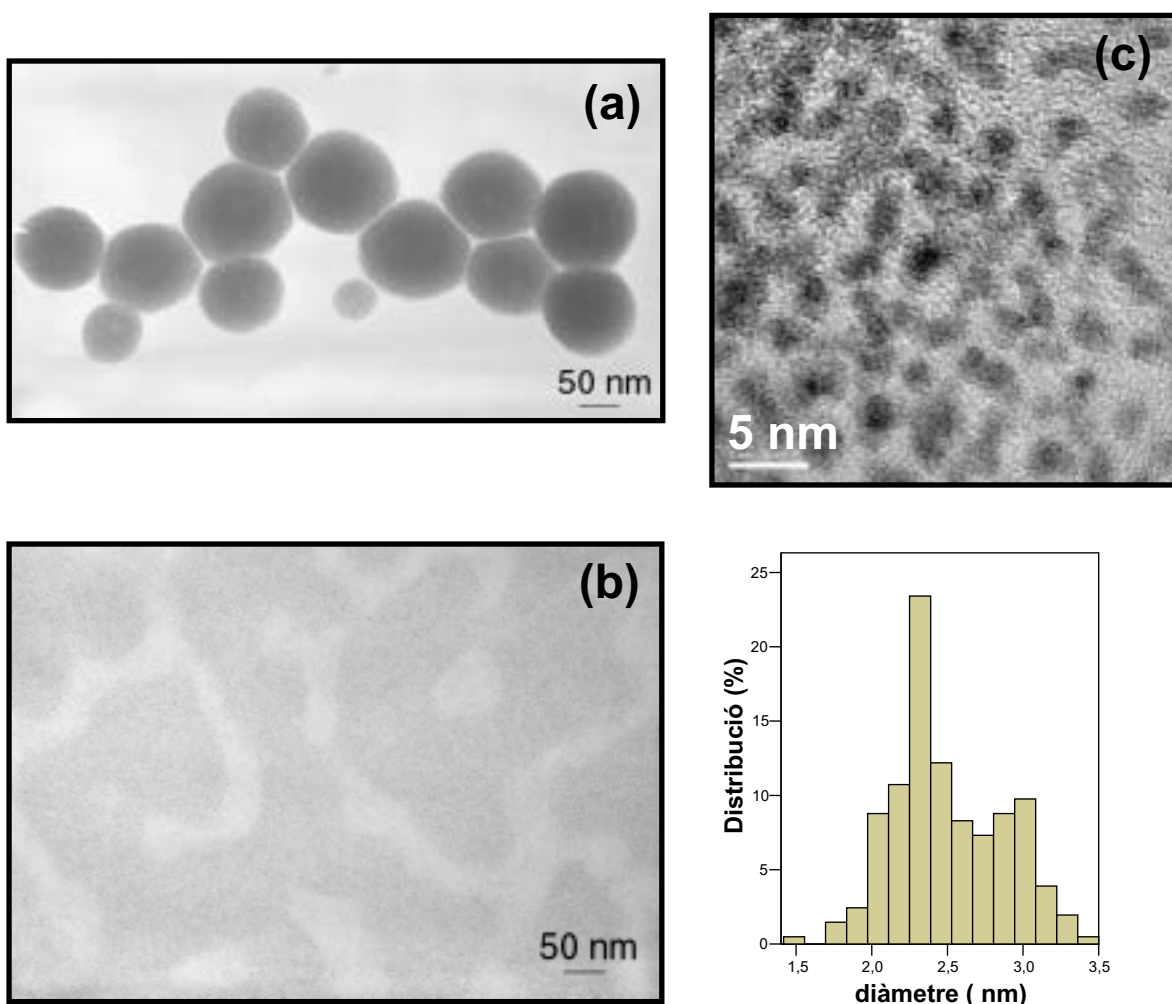


Figura 59. Imatges TEM en (a) THF i en (b) 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà; (c) imatge HRTEM de nanopartícules de Ru(0) estabilitzades per **43** (exp.7, **taula 22 i taula 23**) (les barres equivalen a 50, 50 nm i 5 nm respectivament) i el corresponent histograma de distribució de mida.

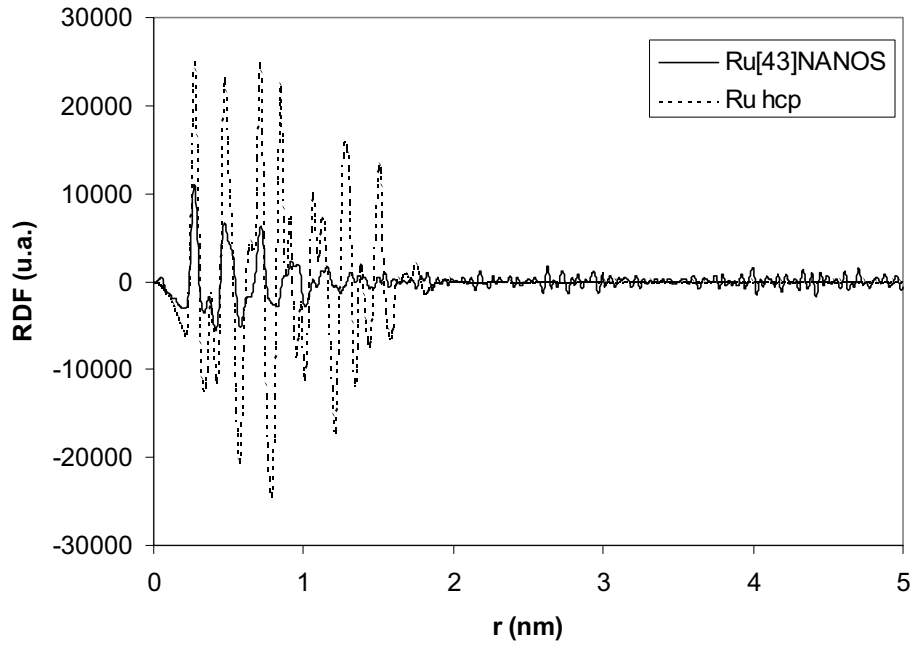


Figura 60. Difractograma de WAXS del col·loide $\text{Ru}_n[43]$ (exp.7, taula 22 i taula 23).

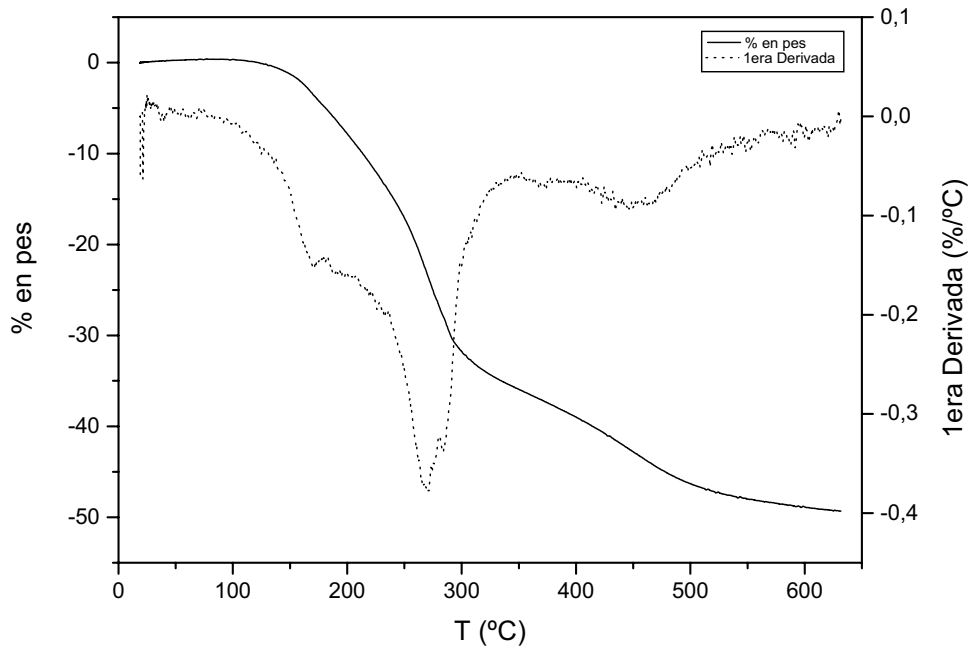


Figura 61. Anàlisi termogravimètrica del col·loide $\text{Ru}_n[43]$ (exp.7, taula 22 i taula 23).

En aquest cas de l'anàlisi termogravimètrica de les nanopartícules ens mostra una pèrdua de massa del 50% en tres processos (160°C, 270°C i 450°C).

Les estructures que observàvem en les imatges TEM realitzades en THF ens despertaven la curiositat. Ens recordaven a bombolles de sabó, per la seva forma esfèrica i la propietat micel·lar quan es tocaven unes amb altres. Aquesta organització podria explicar-se per la naturalesa estructural de l'estabilitzant **43**, que no deixa de ser un tensioactiu, i en un medi polar, tal com THF, organitza les nanopartícules en micel·les d'uns 100 nm de diàmetre. En canvi, al redispersar les nanopartícules en un medi més similar (un dissolvent fluorat pel que té més afinitat) l'organització d'aquestes ja no es dona.

Es va realitzar l'anàlisi SEM de les mostres per tal de poder obtenir una imatge en dues dimensions d'aquest tipus d'organització (**figura 62a i 62b**). Cal remarcar que, en redispersar de nou les nanopartícules en THF, després d'haver-les fet precipitar, es va observar com les anteriors estructures esfèriques s'havien destruït (**figura 62c**).

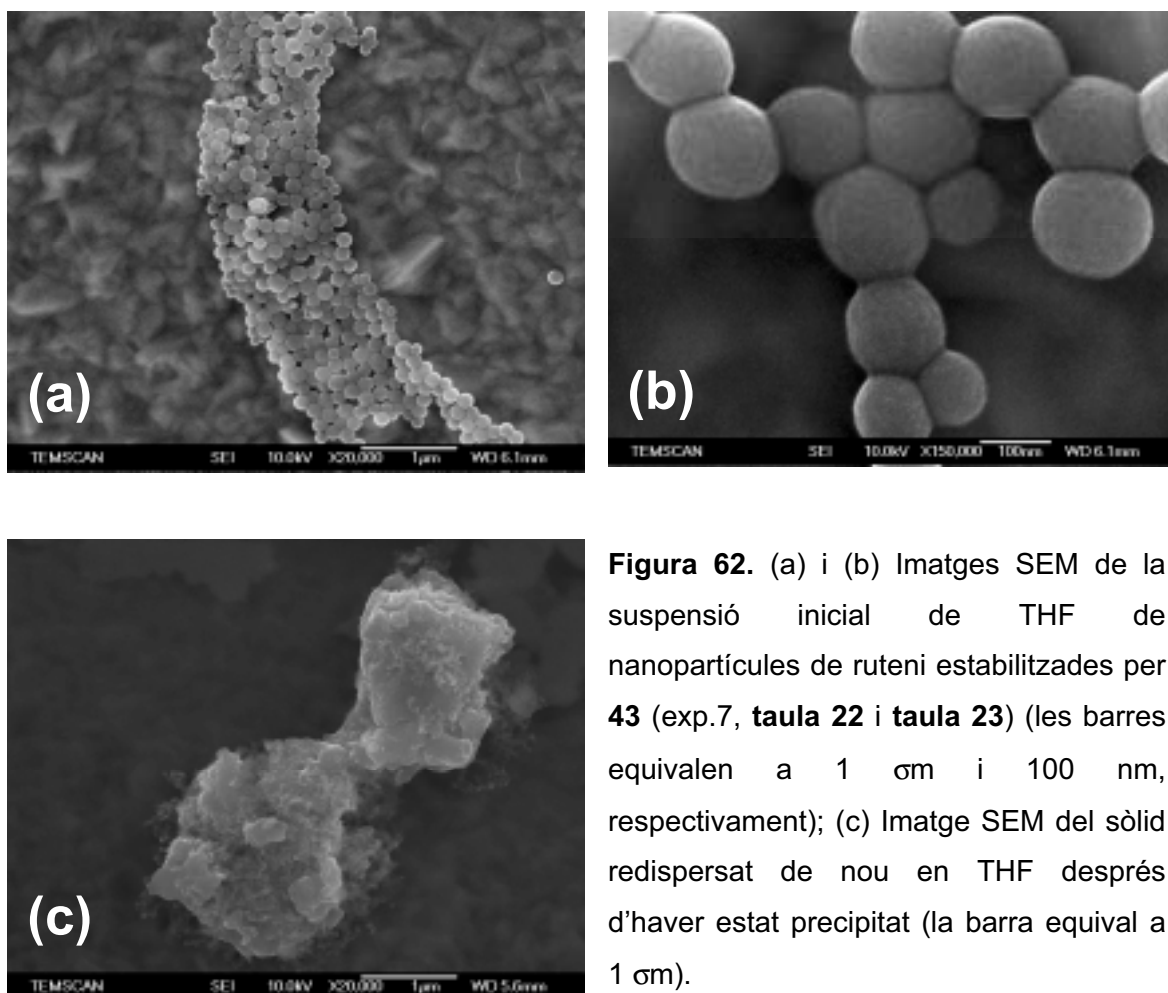


Figura 62. (a) i (b) Imatges SEM de la suspensió inicial de THF de nanopartícules de ruteni estabilitzades per **43** (exp.7, **taula 22** i **taula 23**) (les barres equivalen a 1 μm i 100 nm, respectivament); (c) Imatge SEM del sòlid redispersat de nou en THF després d'haver estat precipitat (la barra equival a 1 μm).

En aquest punt, i gràcies al contacte amb el Dr. Philippe Dieudonné del laboratori LCVM de la Universitat de Montpellier II (França), es van realitzar experiments de SAXS, per tal de caracteritzar el material Ru_n [43] (exp.7, taules 22 i 23) (figures 63 i 64).

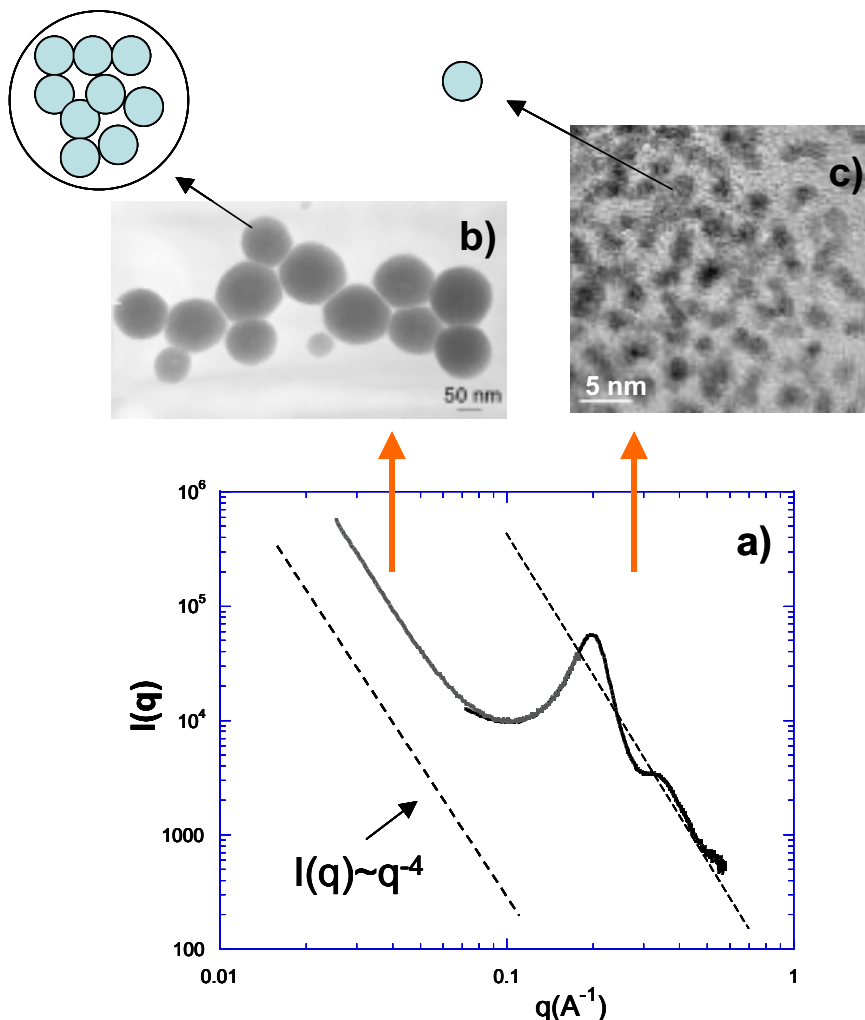


Figura 63. a) Espectre de les mesures de SAXS representant $I(q)$ respecte q , b) imatge TEM (la barra equival a 50 nm) i c) imatge HRTEM (la barra equival a 5 nm) de les nanopartícules Ru_n [43] (exp.7, taules 22 i 23). Les línies discontinues són una guia per indicar una forma de la caiguda de la intensitat de l'ordre de q^{-4} .

El perfil de SAXS (figura 63), entre valors de $q = 0.1$ a 0.6 \AA^{-1} s'assembla bastant al perfil teòric corresponent a una suspensió col·loidal de partícules esfèriques molt concentrada (figura 12 de l'apartat II.1.3.1., pàg. 61 de la present memòria de Tesi Doctoral). A 0.196 \AA^{-1} s'observa un intens pic d'interacció, significant un empaquetament molt compacte de partícules esfèriques. Aquest pic d'interacció és seguit, a alts valors de q , per una davallada de la intensitat, de l'ordre de q^{-4} , típicament anomenada *Porod domain*. Aquesta caiguda mostra una oscil·lació de la

intensitat al voltant de 0.34 \AA^{-1} , indicant que la mida de partícula és quasi monodispersa (un 10% de polidispersitat). De la posició del pic d'interacció es pot deduir, de la relació $d = 2\phi/q_{\max}$ (on q_{\max} és la posició q del pic màxim), una distància mitja d entre una partícula i el seu veí més pròxim. Així doncs, si es consideren partícules contigües, es troba un diàmetre de $d = 3.2 \text{ nm}$, més o menys en concordança amb el valor promig mesurat ($d = 2.50 \pm 0.36 \text{ nm}$) en les imatges de HRTEM (**figures 59c i 63c**). Cal comentar que la mesura a partir de les imatges TEM (de caràcter molt local) conté l'error fet per l'ull humà i pot variar (a nivell decimal) segons l'analista. En canvi, el SAXS ens dona un valor promig de tot el sòlid i no oblidar que es considera el cas hipotètic de partícules ben dispersades i col·laterals.

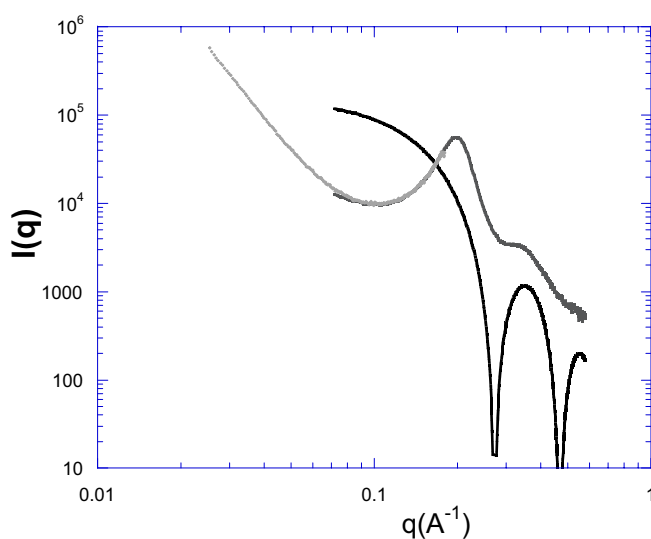


Figura 64. Perfil experimental del col·loide $\text{Ru}_n[43]$ (exp.7, **taules 22 i 23**) (en traçat de color gris) i perfil teòric del mateix sistema, però amb més dilució (en traçat negre).

A baixos valors de q s'observa una altre caiguda de la intensitat, també de l'ordre de q^{-4} , en concordança amb l'existència de superestructures denses formades per l'empaquetament de les nanopartícules esfèriques mencionades. Aquestes superestructures poden observar-se en la micrografia de TEM (**figura 63b**). Aquestes tenen un radi de 50 nm amb una alta polidispersitat. Les partícules individuals poden ser avaluades en la posició on la intensitat oscil·la (0.34 \AA^{-1}). Ajustant la zona del *Porod domain* del perfil experimental obtingut a un perfil teòric (per mostres diluïdes) (**figura 64**), es troba un radi de 1.6 nm que coincideix amb l'anterior valor de $d/2$ trobat (en casos d'empaquetaments compactes).

Així doncs, tant les mesures de SAXS com les micrografies de TEM confirmen l'existència de nanopartícules monodisperses al voltant de 3 nm de diàmetre. Aquestes partícules estan empaquetades en superestructures d'uns 50 nm de diàmetre.

II.3.4.3.2. Nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per altres estabilitzants, **18** i **19**, sense grups funcionals coordinants

Encara que els compostos **18** i **19** no contenien àtoms coordinants, ni cap grup funcional, a part de les cadenes perfluoroalquílques, es van provar com a estabilitzants. Es va descomposar el complex de ruteni en presència de 1,4-bis(perfluorooctil)benzè **18** en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà, tant en relació molar **18**/Ru de 0.1 (exp.1, **taula 24**) com 1.0 (exp. 2, **taula 24**), sota 3 bars d'hidrogen durant 20 hores a temperatura ambient. La descomposició també es va portar a terme en una mescla de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113) i THF 1:1 (exp.3, **taula 24**). En aquests tres casos s'obtenia una suspensió fosca homogènia.

Taula 24. Diferents condicions assajades per tal d'estabilitzar nanopartícules de ruteni(0) amb el compost **18**.

| Exp. | Ru(COD)(COT) (mmol) | 18 (mmol) | Condicions ^a | Morfologia observada per TEM |
|------|------------------------|------------------|---|---|
| 1 | 0.197 | 0.019 | CFC-113 (30 mL) 20 h, t.a. | Material amorf format de nanopartícules |
| 2 | 0.194 | 0.195 | CFC-113 (30 mL) 20 h, t.a. | Material amorf format de nanopartícules |
| 3 | 0.206 | 0.208 | THF:CFC-113 (15 + 15 mL) 20 h, t.a. | Material amorf format de nanopartícules |
| 4 | 0.195 | 0.196 | THF (30 mL) 20 h, t.a. | Material amorf format de nanopartícules (Figura 65) |
| 5 | 0.195 | 0.196 | THF (30 mL) 4h, 60°C | Agregats irregulars, constituïts de petites nanopartícules i algun nanobastonet (Figura 66a i 66b) |
| 6 | 0.378 | 0.378 | THF (60 mL) 20h, 60°C | Agregats irregulars, constituïts de petites nanopartícules (Figura 66c) |

^a descomposicions sota 3 bars hidrogen

En la seva anàlisi TEM no s'observava cap tipus d'agregats de forma regular, però sí material amorf format de petites nanopartícules. Es van precipitar les nanopartícules per addició de pentà i refredant, obtenint sòlids de color marró a negre, l'espectre d'infraroig dels quals ens indicava la presència d'enllaços C-F de l'estabilitzant (aproximadament 1200 i 1140 cm^{-1}).

També es va provar amb **18** la descomposició de Ru(COD)(COT) en THF, ja que havia anat tant bé pels compostos **17** i **43** (exp.4, **taula 24**). Després de les 20 hores a temperatura ambient sota 3 bars d'hidrogen es va observar un primer canvi. Enlloc d'obtenir una suspensió negra homogènia, havia precipitat un sòlid negre. Després dels rentats apropiats la presència de l'estabilitzant va ser confirmada per IR. L'anàlisi TEM del sòlid ens mostrava un material nanoparticulat, però molt agregat (**figura 65**).

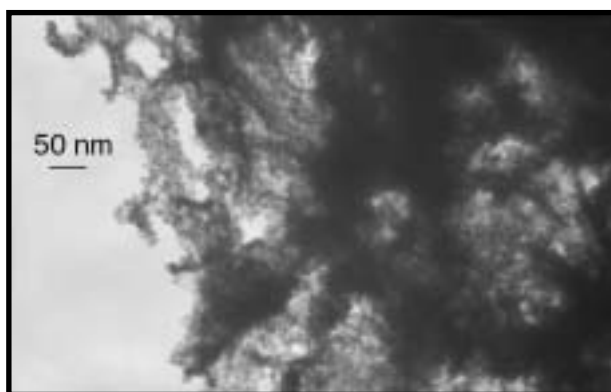


Figura 65. Imatge TEM de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **18**, preparades en THF (exp.4, **taula 24**).

En vista de que els resultats anaven millorant, es va decidir fer la preparació escalfant la reacció, per tal d'augmentar la solubilitat dels estabilitzants i impedir l'agregació de les nanopartícules. Així doncs, es van fer dos experiments, un escalfant a temps curts (exp.5, **taula 24**) i un altre a temps llargs (exp.6, **taula 24**). Tot i escalfar no es va poder evitar la precipitació de les nanopartícules i les imatges TEM seguia mostrant agregats de petites partícules, amb la diferència de que ara els agregats tenien formes definides (**figura 66**).

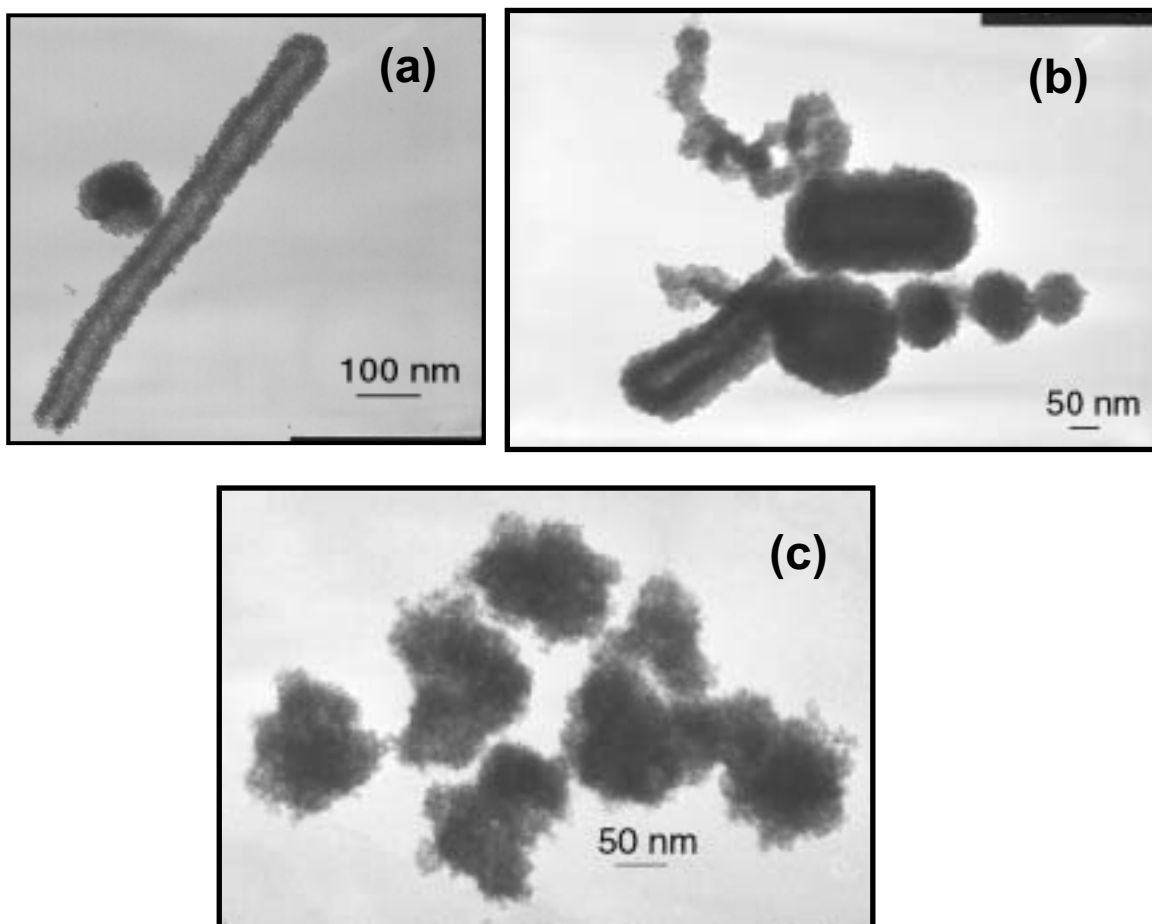


Figura 66. Imatges TEM de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **18** preparades en THF escalfant a 60°C (a) 4 hores (exp.5, **taula 24**) (la barra equival a 100 nm), (b) del sòlid de l'exp.5, **taula 24** redispersat en CFC-113 (la barra equival a 50 nm) i (c) 20 hores (exp.6, **taula 24**) (la barra equival a 50 nm).

Pel compost lineal **19** es van realitzar preparacions en condicions anàlogues i es van obtenir resultats semblants (**taula 25**), però la mida de les nanopartícules no va ser possible determinar-les per estar

Taula 25. Diferents condicions assajades per tal d'estabilitzar nanopartícules de ruteni(0) amb el compost **19**

| Exp. | Ru(COD)(COT) (mmol) | 19 (mmol) | Condicions ^a | Morfologia observada per TEM |
|------|------------------------|-----------|---|---|
| 1 | 0.191 | 0.037 | CFC-113 (30 mL) 20 h, t.a. | Material amorf |
| 2 | 0.196 | 0.199 | CFC-113 (30 mL) 20 h, t.a. | Material amorf format de nanopartícules |
| 3 | 0.197 | 0.198 | THF:CFC-113 (15 + 20 mL) 20 h, t.a. | Reixeta de microscòpia plena de material |
| 4 | 0.195 | 0.195 | THF (30 mL) 20 h, t.a. | Agregats en forma de coliflor d'uns 20 nm, formats de petites nanopartícules |
| 5 | 0.197 | 0.198 | THF (30 mL) 4h, 60°C | Agregats en forma de coliflor d'uns 20 nm, formats de petites nanopartícules |
| 6 | 0.374 | 0.378 | THF (60 mL) 20h, 60°C | Dues poblacions d'agregats en forma de coliflor (10 i 50 nm) formats de petites nanopartícules |

^a descomposicions sota 3 bars hidrogen

El procediment i el tractament és el mateix que amb el compost **18**, però el que canvia són les formes dels agregats. Amb l'estabilitzant **19** les nanopartícules s'agreguen en forma de coliflors esponjiformes (**figura 67**).

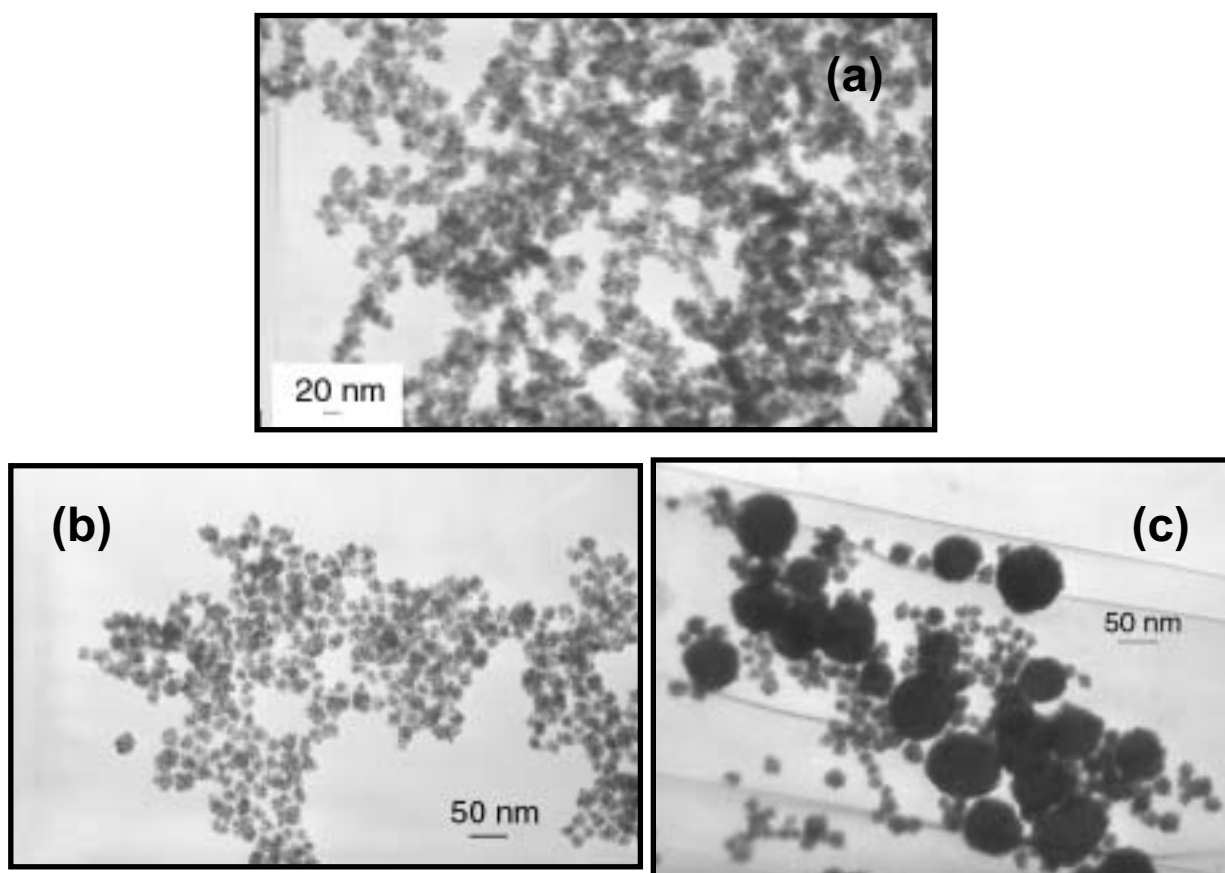


Figura 67. Imatges TEM de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per **19** preparades en THF: (a) a temperatura ambient (exp.4, **taula 25**) (la barra equival a 20 nm); escalfant a 60°C (b) durant 4 hores (exp.5, **taula 25**) (la barra equival a 50 nm) i (c) durant 20 hores (exp.6, **taula 25**) (la barra equival a 50 nm).

II.3.5. Preparació i estudi de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per compostos altament fluorats

II.3.5.1. Nanopartícules de platí(0). Introducció

A la bibliografia es troben bastants articles dedicats a la preparació de nanopartícules de platí, degut a la seva estabilitat a l'aire, la fàcil manipulació sense que s'oxidin i les múltiples aplicacions en els camps de la catàlisi, l'electrocatalisi, la microelectrònica (semiconductors)²⁰⁰ i magnetisme,²⁰¹ entre d'altres.

En electrocatalisi,²⁰² trobem la utilització de nanopartícules bimetàl·liques de platí i ruteni suportades sobre carboni, com elèctrodes en reaccions d'electrooxidació²⁰³, especialment les piles de metanol. Aquestes nanopartícules són preparades per mètodes de reducció de sals metàl·liques en un dissolvent orgànic i en presència d'un tensioactiu (sals d'amoni) per evitar l'agregació de les nanopartícules, i suportades posteriorment sobre carboni (p.e. Vulcan XC-72).²⁰⁴ Després s'elimina el tensioactiu per preparar els elèctrodes.

Pel que fa a la catàlisi, trobem la utilització de nanopartícules de platí com a catalitzadors per reaccions d'hidrogenació d'arens²⁰⁵ i olefines;²⁰⁶ també es troba algun exemple de la variant enantioselectiva, específicament el sistema Pt/cinconidina per la hidrogenació asimètrica del piruvat d'etil.²⁰⁷ Aquestes nanopartícules han estat preparades per reducció d'una sal metàl·lica (impregnada en una matriu mesoporosa) amb diferents reductors (hidrogen i alcohols, majoritàriament) i estabilitzades per tensioactius o polímers .

Certes aplicacions requereixen nanoestructures d'una forma precisa. És per això que molts autors s'han dedicat a estudiar mètodes de preparació i estabilització per controlar la forma de les nanopartícules. El grup de Bruno Chaudret, amb el seu mètode de l'aproximació organometàl·lica, ha observat nanopartícules de diverses formes al descomposar el complex $[Pt_2(dba)_3]$, sota condicions suaus, amb hidrogen o monòxid de carboni, en presència de diferents estabilitzants i variant-ne la quantitat.

²⁰⁰ Sun, S.; Anders, S.; Hammann, H.F.; Thiele, J.-U., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2884.

²⁰¹ Caseri, W.R.; Chanzy, H.D.; Feldeman, K.; Fontana, M.; Smith, P., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 125.

²⁰² Léger, J.-M.; *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*, 3123-29.

²⁰³ Liu, Z.; Ling, X.Y.; Su, X.; Lee, J.Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 8234.

²⁰⁴ Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joussen, T.; Korall, B.; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1991**, *30*, 1312.

²⁰⁵ Thomas, J.M.; Johnson, B.F.G.; Raja, R.; Sankar, G.; Midgley, P.A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *1*, 20-30.

²⁰⁶ Rioux, R.M.; Song, H.; Hoefelmeyer, J.D.; Yang, P.; Somorjai, G.A. *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 2192-2202.

²⁰⁷ Mévellec, V.; Mattiotta, C.; Schulz, J.; Rolland, J.P.; Roucoux, A, *J. Catal*, **2004**, *225*, 1 i les referències esmentades.

Amb polímers o tiols, s'obtenen nanopartícules esfèriques.²⁰⁸ Amb amines, les nanopartícules de Pt i Pd s'allarguen formant nanofils.²⁰⁹ Amb tiolats bifuncionals,²¹⁰ aminoalcohols i oxazolidinones²¹¹ s'han observat super-estructures degut a l'organització de l'estabilitzant en el medi o a la capacitat d'aquest per formar interaccions d'hidrogen amb altres molècules d'estabilitzant.

Un altre cas és el de El-Sayed²¹² que observa diferent activitat catalítica de nanopartícules de platí segons la forma d'aquestes.

Els únics exemples de nanopartícules de platí estabilitzades per compostos altament fluorats els trobem amb el polímer NafionTM (un àcid sulfònic fort format d'un polímer d'òxid de perfluoropropilè contenint grups àcid sulfònic) per construir elèctrodes. Aberdam i col·laboradors descriuen la preparació d'elèctrodes constituïts per nanopartícules Pt₅₀Ru₅₀ suportades sobre carboni dipositades en NafionTM per l'electro-oxidació de monòxid de carboni.²¹³ La reducció electroquímica de platí(IV)²¹⁴ produeix nanopartícules suportades sobre carboni dins del NafionTM que han estat utilitzades per la reducció electroquímica d'oxigen²¹⁵ i per l'oxidació electrocatalítica del metanol²¹⁶ en les piles de que es parlava abans.

²⁰⁸ Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ely, T.O.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, J.-J.; Chaudret, B., *New J. Chem.*, **1998**, 703-711.

²⁰⁹ Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bultó, A.M.; Chaudret, B., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4601-10.

²¹⁰ Gomez, S.; Erades, L.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V.; Balmes, O.; Bovin, J.-O., *Chem. Commun.*, **2001**, 1474-75.

²¹¹ Gómez, M.; Philippot, K.; Collière, V.; Lecante, P.; Muller, G.; Chaudret, B., *New J. Chem.*, **2003**, 114-20.

²¹² Narayanan, R.; El-Sayed, M.A., *Nano. Lett.* **2004**, 7, 1343.

²¹³ Aberdam, D.; Durand, R.; Faure, R.; Gloaguen, F.; Hazemann, J.L.; Herrero, E.; Kabbabi, A.; Ulrich, O., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 98, 9840.

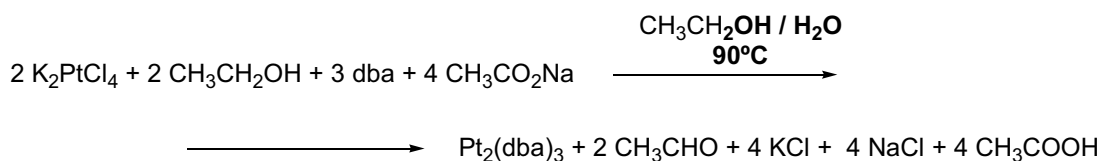
²¹⁴ Antoine, O.; Durand, R., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A55.

²¹⁵ a) Gamez, A.; Richard, D.; Gallezot, P.; Gloaguen, F.; Faure, R.; Durand, R., *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 307. b) Antoine, O.; Durand, R., *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 839. c) Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 499, 85.

²¹⁶ Gloaguen, F.; Léger, J.-M.; Lamy, C., *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 1052

II.3.5.2. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per l'anilina polifluorada 17

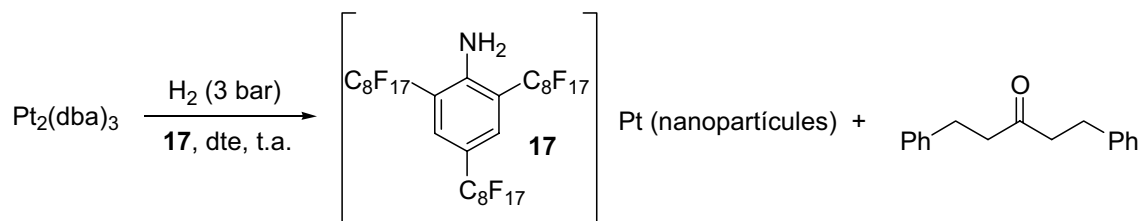
Com ja s'ha comentat, el mètode de l'aproximació organometàl·lica és aplicable a molts altres metalls, entre ells el platí. El precursor necessari, el tris(dibenzilidenacetona)diplatí(0), $Pt_2(dba)_3$, es prepara per reducció del tetracloroplatinat de potassi amb etanol a $90^\circ C$ en una mescla aigua/etanol, en presència del lligand dibenzilidenacetona (dba) i acetat de sodi (**esquema 51**).²¹⁷



Esquema 51. Preparació de $Pt_2(dba)_3$.

Acabada la reacció, precipita un sòlid negre que es renta amb aigua, per treure les sals, s'asseca durant tota la nit i després es renta amb pentà, per treure l'excés de dba. S'obté el producte amb un 64% de rendiment. L'anàlisi de platí no acaba de correspondre amb la fórmula estequiomètrica $Pt_2(dba)_3$, per això s'han recalculat a posteriori totes les relacions molars estabilitzant/platí dels diferents lots de nanopartícules. El precursor de platí no és tan sensible a l'aire com el de ruteni, però es van prendre les mateixes precaucions, tant a l'hora de treballar com a l'hora de guardar-lo.

El primer compost assajat com a estabilitzant va ser l'anilina **17** (**esquema 52**). El primer intent de descomposició del complex de platí es dugué a terme amb 3 bars d'hidrogen i en presència d'una solució de **17** (relació molar **17**/Pt de 0.7) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113) a temperatura ambient (exp.1, **taula 26**). No s'obtenia una suspensió homogènia negra sinó que precipitava un sòlid negre que costava redissoldre. La seva anàlisi per TEM ens mostrava material nanoparticulat de platí agregat (**figura 68**).



Esquema 52. Descomposició de $Pt_2(dba)_3$.

²¹⁷ Moseley, K.; Maitlis, P.M. *Chem. Commun.* **1971**, 982

Taula 26. Condicions de preparació de nanopartícules de platí(0) per descomposició de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb hidrogen, estabilitzades per **17**.

| Exp. | $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (mmol) | 17 (mmol) | Relació molar 17/Pt corregida ^a | Dissolvent | Morfologia observada per TEM |
|------|---------------------------------------|---------------------|--|--------------------|--|
| 1 | 0.095 | 0.095 | 0.7 | CFC-113 (30 mL) | Material amorf format de nanopartícules (Figura 68) |
| 2 | 0.098 | 0.098 | 0.7 | THF (30 mL) | Agregats de petites nanopartícules (Figura 69a) |
| 3 | 0.098 | 0.198 | 1.4 | THF (30 mL) | Agregats de petites nanopartícules (Figura 69b) |

Descomposicions portades a terme sota 3 bars d'hidrogen en el dissolvent indicat, sota agitació i a temperatura ambient durant 20 hores. ^a Relació molar corregida en base a la quantitat real de Pt que contenia el precursor introduïda a la reacció.

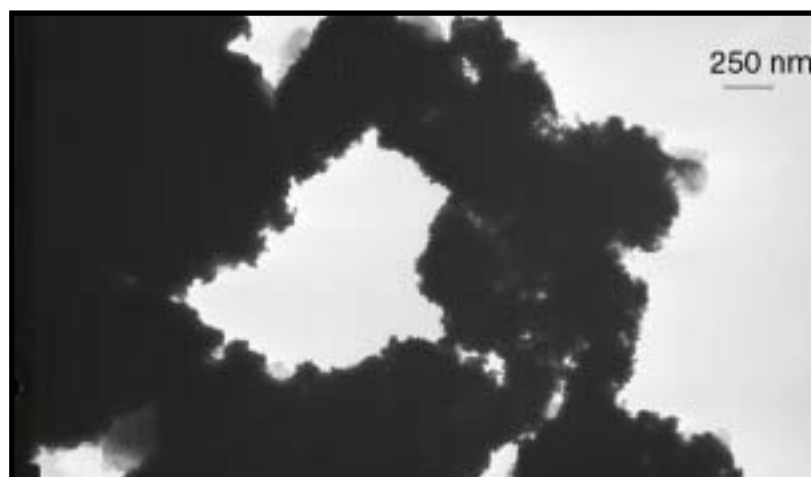


Figura 68. Micrografia TEM de la preparació de nanopartícules de platí en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà, estabilitzades per **17** (exp.1, **taula 26**).

Tot seguit es va realitzar la descomposició en THF utilitzant relacions molars 17/Pt de 0.7 (exp.2, **taula 26**) i 1.4 (exp.3, **taula 26**). Després de les 20 hores a

temperatura ambient, sota 3 bars d'hidrogen, tampoc es va obtenir una suspensió homogènia i per tal d'obtenir la imatge TEM va ser necessari redispersar el sòlid negre precipitat en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (CFC-113). En ambdós casos s'obtenien agregacions del que semblaven ser petites nanopartícules (**figura 69**).

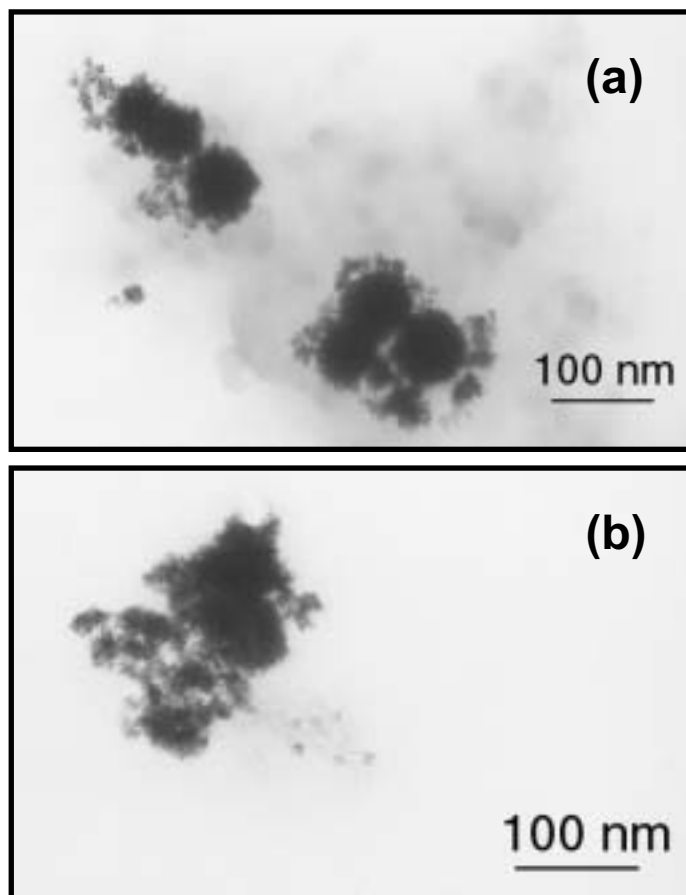
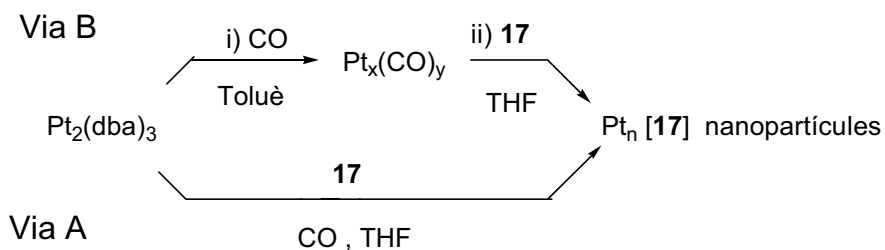


Figura 69. Micrografies TEM de nanopartícules de platí preparades en THF estabilitzades per **17** amb una relació molar **17**/Pt de (a) 0.7 (exp.2, **taula 26**) (el sòlid ha estat redispersat en CFC-113, la barra equival a 100 nm) i (b) de 1.4 (exp. 3, **taula 26**) (en THF, la barra equival a 100 nm).

La manca de solubilitat d'aquests materials, tant en THF com en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà, junt amb la informació de les imatges TEM, ens indicava que el metall estava agregat sense ser ben estabilitzat pel compost polifluorat, i per tant, calia buscar una preparació alternativa.

En el grup de B. Chaudret i K. Philippot ja s'havien preparat nanopartícules de platí descomposant el precursor $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb monòxid de carboni en presència de l'estabilitzant. Existeixen dues variants d'aquest tipus de síntesi: la variant directe (via A), portada a terme de la mateixa manera operativa com fins ara, però canviant el gas reactiu; o la variant en dues etapes (via B), on després d'haver preparat un col·loide de

platí i monòxid de carboni ($Pt_x(CO)_y$), s'intercanvia el CO per l'estabilitzant desitjat (**esquema 53**).



Esquema 53. Vies de preparació de nanopartícules de platí amb monòxid de carboni, estabilitzades per **17**.

Es van assajar ambdues vies, en les condicions especificades a la **taula 27**.

Taula 27. Condicions de preparació de nanopartícules de platí per descomposició de $Pt_2(dba)_3$ amb monòxid de carboni, estabilitzades per **17**.

| Exp. | $Pt_2(dba)_3$ (mmol) | 17 (mmol) | Relació molar 17/Pt^a | Condicions | Morfologia observada per TEM |
|------|-------------------------|---------------------|--|---|---|
| 1 | 0.139 | --- | --- | via Bi) Toluè (40 mL) 1 bar CO, 20 h, t.a. | Nanotubs formats per nanopartícules |
| 2 | 0.203 | ---- | --- | via Bi) Toluè (40 mL) 1 bar CO, 20 h, t.a. | Nanopartícules no ben definides |
| 3 | Residu exp.1 | 0.149 | 0.7 | via Bii) THF (40 mL) 4 dies, t.a. | Petites nanopartícules (Figura 70a) |
| 4 | Residu exp.2 | 0.407 | 1.4 | via Bii) THF (60 mL) 4 dies, t.a. | Agregats de petites nanopartícules (Figura 70b i 71) |
| 5 | 0.139 | 0.139 | 0.7 | via A) THF (40 mL) 1 bar CO, 20 h, t.a. | Nanobastonets formats de nanopartícules (Figura 72) |
| 6 | 0.202 | 0.403 | 1.4 | via A) THF (60 mL) 1 bar CO, 20 h, t.a. | Nanobastonets formats de nanopartícules (Figura 73 i 74) |

^a Relació molar corregida en base a la quantitat real de Pt que contenia el precursor introduïda a la reacció.

Així doncs es va començar per la via en dues etapes (VIA B). Primerament es va formar el col·loide descomposant $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ dissolt en toluè sota un bar de monòxid de carboni. Al cap d'una hora va precipitar un sòlid lila, es va rentar amb pentà per eliminar la dibenzilidenacetona desplaçada pel CO i es va deixar assecar (exp.1, **taula 27**). A continuació es va afegir una suspensió de **17** en THF sobre el residu anterior i es va deixar agitant, sota atmosfera inert a temperatura ambient, durant 4 dies (exp.3, **taula 27**). En aquest moment es va fer una anàlisi per TEM de la mescla de reacció i s'observaren petites nanopartícules bastant aïllades unes de les altres (**figura 70a**). Es va repetir l'experiment utilitzant una relació molar 1.4 de **17** respecte la quantitat de metall (exp.2 i exp.4, **taula 27**) i es van observar unes taques difuminades (**figura 70b**).

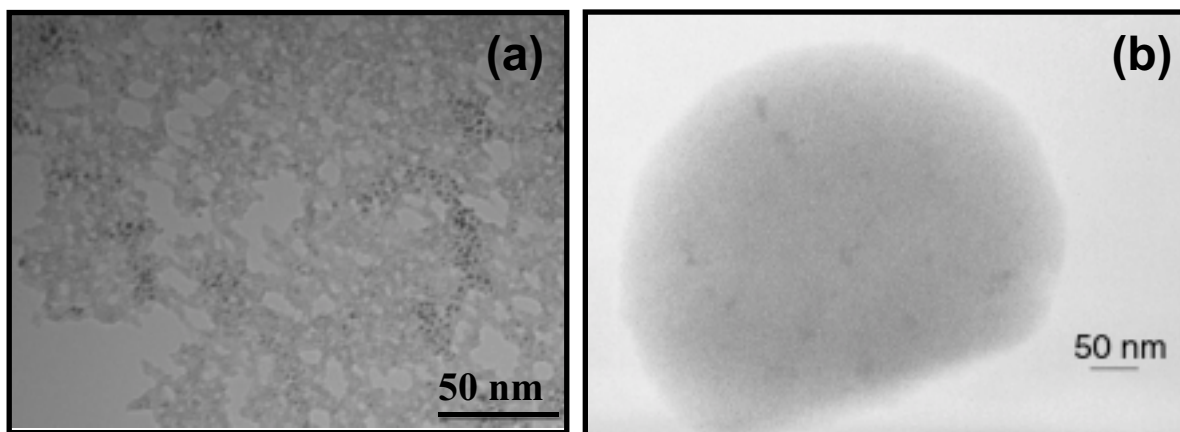


Figura 70. Imatges TEM de les suspensions de nanopartícules de platí preparades amb monòxid de carboni, per la ruta en dues etapes amb una relació molar **17**/Pt de (a) 0.7 (exp.3, **taula 27**) i (b) 1.4 (exp.4, **taula 27**) (les barres equivalen a 50 nm).

De les mescles de reacció es van fer precipitar les nanopartícules per addició d'un codissolvent i en el cas de la preparació amb relació molar d'estabilitzant 1.4 (exp.4, **taula 27**) va caldre rentar el sòlid amb pentà calent per treure tot l'estabilitzant lliure. Va ser en aquest últim cas que redispersant el sòlid en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà es va observar uns agregats grans per TEM, però a les zones menys denses, nanopartícules de 1.9 ± 0.4 nm de diàmetre (**figura 71**).

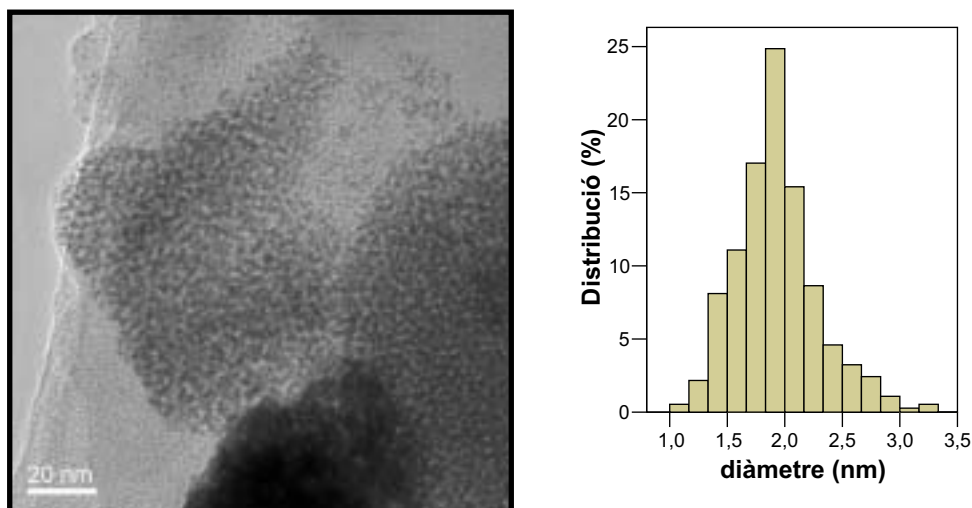


Figura 71. Imatge HRTEM i histograma de les nanopartícules de platí(0), estabilitzades per **17** preparades en dues etapes utilitzant una relació molar **17**/Pt de 1.4, redispersades en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (exp.4, **taula 27**).

Cal comentar que aquests resultats no eren del tot clars, ja que a l'espectre d'IR dels sòlids preparats d'aquesta manera, s'observava encara bandes corresponents al monòxid de carboni i al grup carbonil de la dba a part de les bandes de l'enllaç C-F. Així doncs no es pot assegurar que l'estabilització de les nanopartícules només sigui deguda als compostos polifluorats. En el cas del col·loide de l'exp.3, **taula 27**, el sòlid, per accident, va estar en contacte amb l'aire i es va produir la seva combustió, cosa que significaria que el tipus d'estabilització no és gaire forta.

La via directa (via A) també es va provar fent servir dues relacions molars diferents entre estabilitzant i metall. Es va pressuritzar, sota un bar de monòxid de carboni, una ampolla de Fischer-Porter que contenia $Pt_2(dba)_3$ dissolt en una suspensió de l'anilina **17** (relació molar 0.7) en THF (exp.5, **taula 27**). Després de 20 hores a temperatura ambient i sota agitació es va obtenir una suspensió negra homogènia, la qual es va analitzar per TEM observant uns nanobastonets d'unes quantes micres (2500 nm x 500 nm, a.r. = 5) formats de nanopartícules (**figura 72a** i **esquema 54**). De la suspensió es van fer precipitar les nanopartícules per addició de pentà i refredant, i el sòlid precipitat va ser rentat amb pentà. El sòlid es va tornar a redispersar en THF i una gota de la dispersió es va analitzar al microscopi electrònic de transmissió. S'observava la mateixa organització de les nanopartícules en forma de nanobastonets (**figura 72b**).

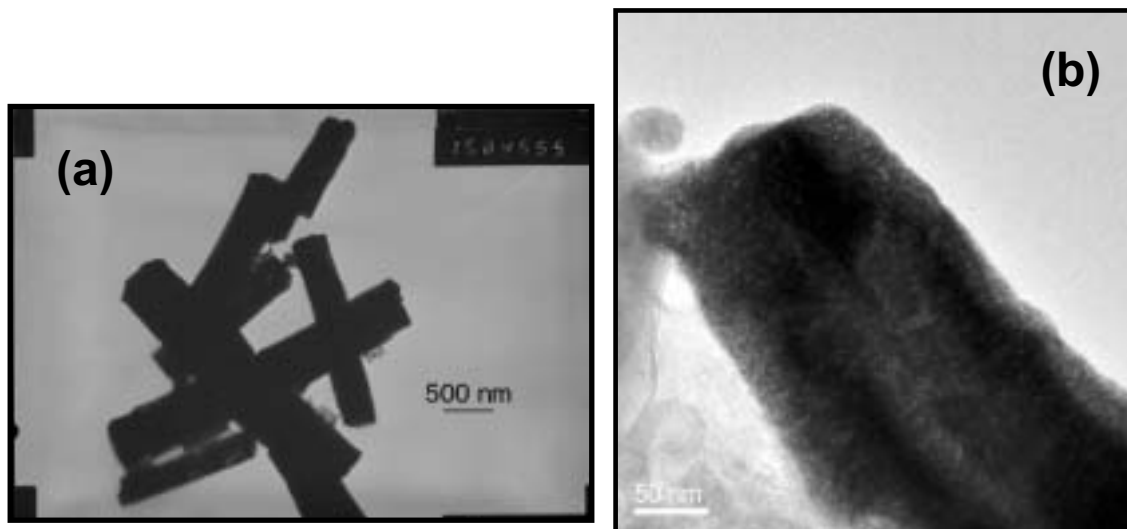


Figura 72. Imatges (a) TEM, de la suspensió original de THF (la barra equival a 500 nm), i (b) HRTEM, del sòlid redispersat en THF (la barra equival a 50 nm), fruit de la descomposició en CO de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ en presència de **17** ($17/\text{Pt}=0.7$) (exp.5, **taula 27**).

Es va repetir la descomposició, però utilitzant una relació molar de $17/\text{Pt}$ de 1.4 (exp.6, **taula 27**) obtenint, també, una suspensió negra, ara formada per uns nanobastonets més prims i llargs (57000 nm x 150 nm), més correctament anomenats nanofils (a.r. = 380) envoltats de petites nanopartícules (**figura 73** i **esquema 55**). Després de la precipitació de les nanopartícules en pentà, el sòlid es va rentar amb 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà ja que hi havia molt estabilitzant lliure i només amb els rentats amb pentà no s'aconseguia eliminar. La redispersió, en THF, del sòlid rentat ens va donar uns agregats rectangulars formats per les nanopartícules (**figura 74**).

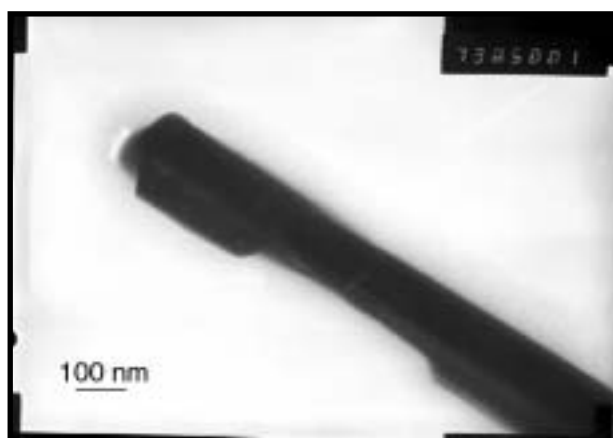
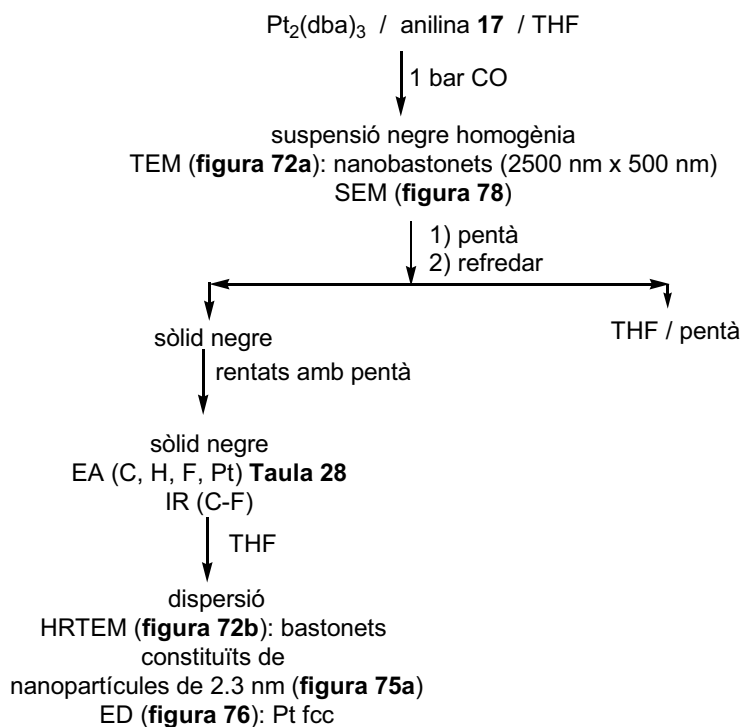


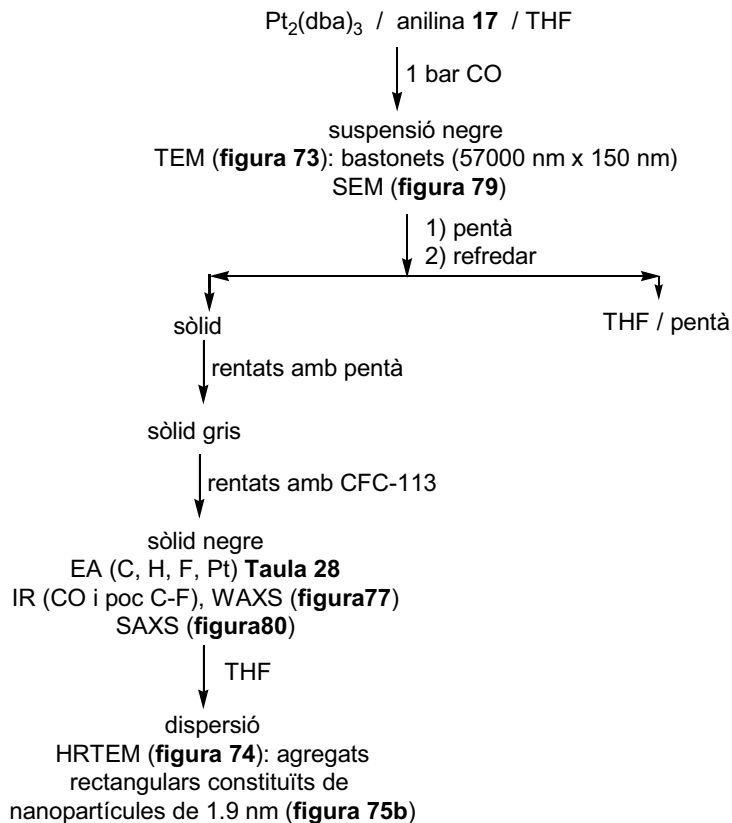
Figura 73. Imatge TEM de la suspensió original de THF de l'exp.6 de la **taula 27** (la barra equival a 100 nm).

exp.5, Taula 27 i 28 relació 17/Pt ca 0.7



Esquema 54. Diagrama del tractament de l'exp.5, taula 27 i 28.

exp.6 Taula 27 i 28 relació 17/Pt ca 1.4



Esquema 55. Diagrama del tractament de l'exp.6, taula 27 i 28.

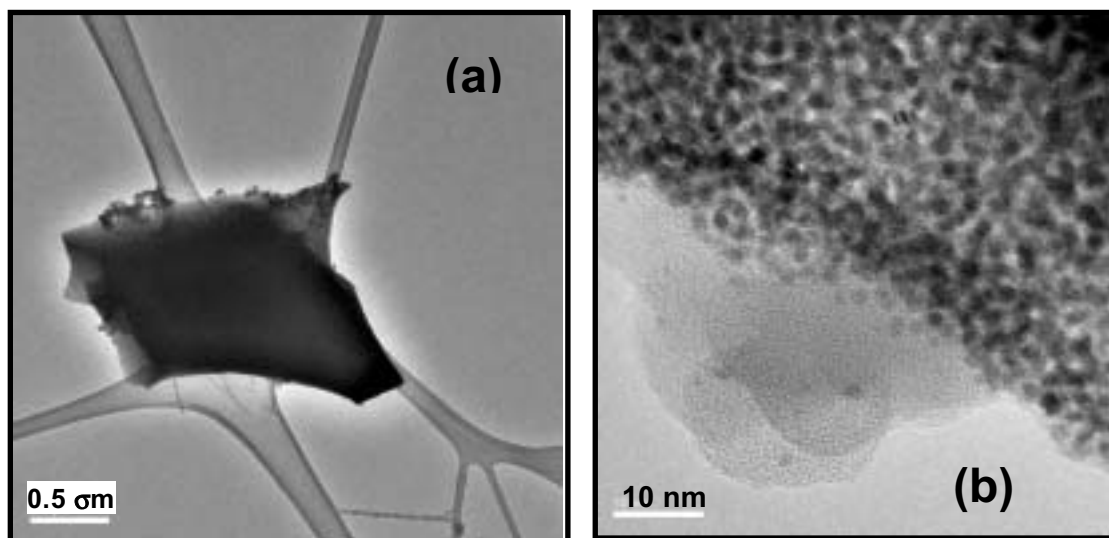


Figura 74. Imatges HRTEM (a) del sòlid rentat redispersat en THF (la barra equival 0.5 μm), fruit de la descomposició en CO de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ en presència de **17** ($17/\text{Pt}=1.4$) (exp.6, **taula 27**), i (b) ampliació de l'agregat (la barra equival a 10 nm).

Després es va dur a terme una exhaustiva caracterització dels sòlids d'aquests últims experiments 5 i 6 de la **taula 27**, resumida a la **taula 28**.

Taula 28. Caracterització de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per **17**, preparades per descomposició de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb monòxid de carboni per la via directa.

| Exp | $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$: 17 ^a | Pt: 17 ^b | %C | %H | %N | %F | %Pt ^c | n ^o at. ^d | Diàmetre (nm) ^e | Rdt (%) ^f |
|------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------|------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Exp.5 taula 27 | 0.97 | 48 | 2.87 2.88 | 0.32 0.23 | 0.03 0.02 | <0.2 | 74.9 | $4.2\Delta 10^2$ | $2.3 \partial 0.4$ | 58 |
| Exp.6 taula 27 | 0.50 | 7.7 | 16.65 14.26 14.01 | 0.62 0.63 0.70 | 0.00 0.00 | <0.2 | 62.3 | $2.6\Delta 10^2$ | $1.9 \partial 0.3$ | 31 |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loïdes segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat segons $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$, on 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura cúbica centrada a les cares. ^e Mida mitja de partícula determinat per HRTEM (diàmetre ∂ desviació estàndard). ^f Rendiment respecte el platí.

De la caracterització cal comentar que tot i que a les anàlisis elementals no es detecta F ni N els espectres de IR presenten senyals de l'enllaç C-F, tot i que febles en comparació a altres lots. I en el cas de l'experiment 6 de les **taules 27** i **28** també presenta la banda corresponent al CO.

Com es pot veure en els histogrames de distribució de mida de les nanopartícules (**figura 75**), el mètode de l'aproximació organometàl·lica és molt bon mètode per obtenir partícules de mida homogènia. I es pot treure la conclusió de que amb més quantitat d'estabilitzant respecte al metall, es poden obtenir nanopartícules més petites.

La presència del metall en estat d'oxidació zero ha quedat confirmada per difracció d'electrons (**figura 76**) o per WAXS (**figura 77**) al coincidir el *pattern* experimental amb el del teòric de Pt(0) fcc.

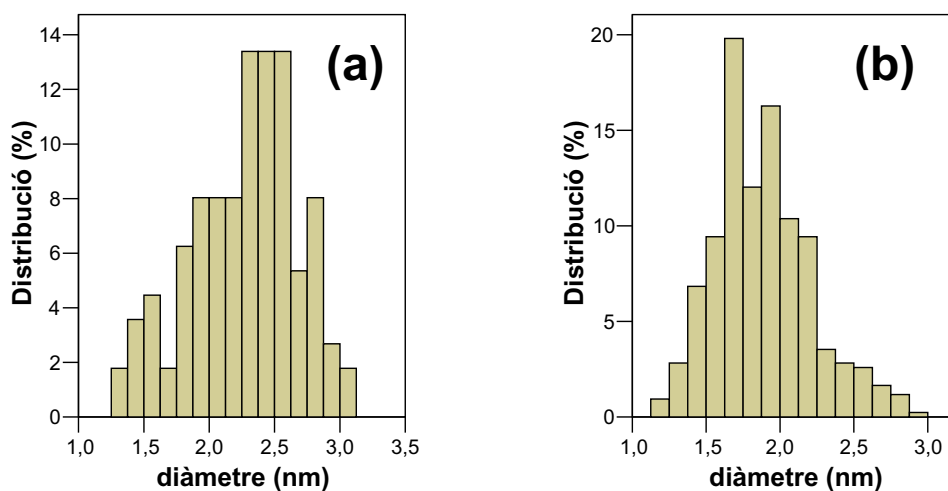
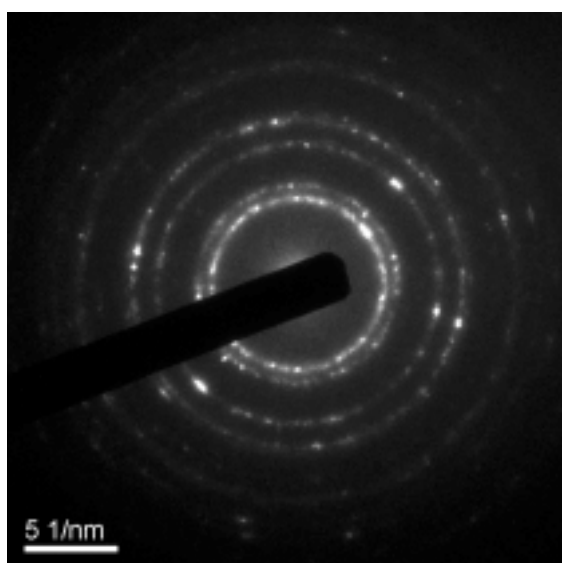


Figura 75. Histogrames de distribució de mida de nanopartícules de platí amb relació molar 17/Pt (a) 0.7 (exp.5, **taula 27** i **taula 28**) i (b) 1.4 (exp.6, **taula 27** i **taula 28**).



| anell | d_{hkl} mostra (Å) | d_{hkl} Pt(0) fcc teòrics (Å) |
|-----------|----------------------|---------------------------------|
| 1r [111] | 2.186 | 2.265 |
| 2n [200] | 1.845 | 1.962 |
| 3r [220] | 1.346 | 1.387 |
| 4rt [311] | 1.143 | 1.183 |

Figura 76. Difracció d'electrons de les nanopartícules de platí(0) amb relació molar 17/Pt de 0.7 (exp.5, **taula 27** i **taula 28**).

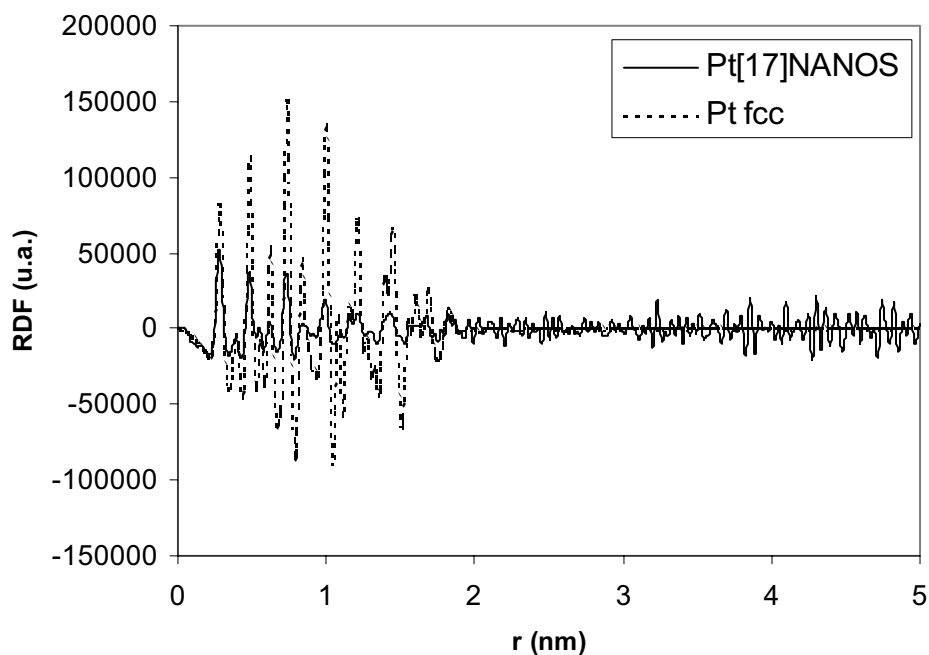


Figura 77. Espectre de WAXS de les nanopartícules de platí(0) amb relació molar 17/Pt de 1.4 (exp.6, **taula 27** i **28**).

També es van analitzar les suspensions originals, sense tractament, en THF dels experiments 5 i 6 de la **taula 27**, just després de la descomposició amb CO, per microscòpia electrònica d'escombrat (SEM). En el cas de l'experiment 5 de la **taula 27** es van observar els mateixos nanobastonets vistos en TEM (**figura 78**).

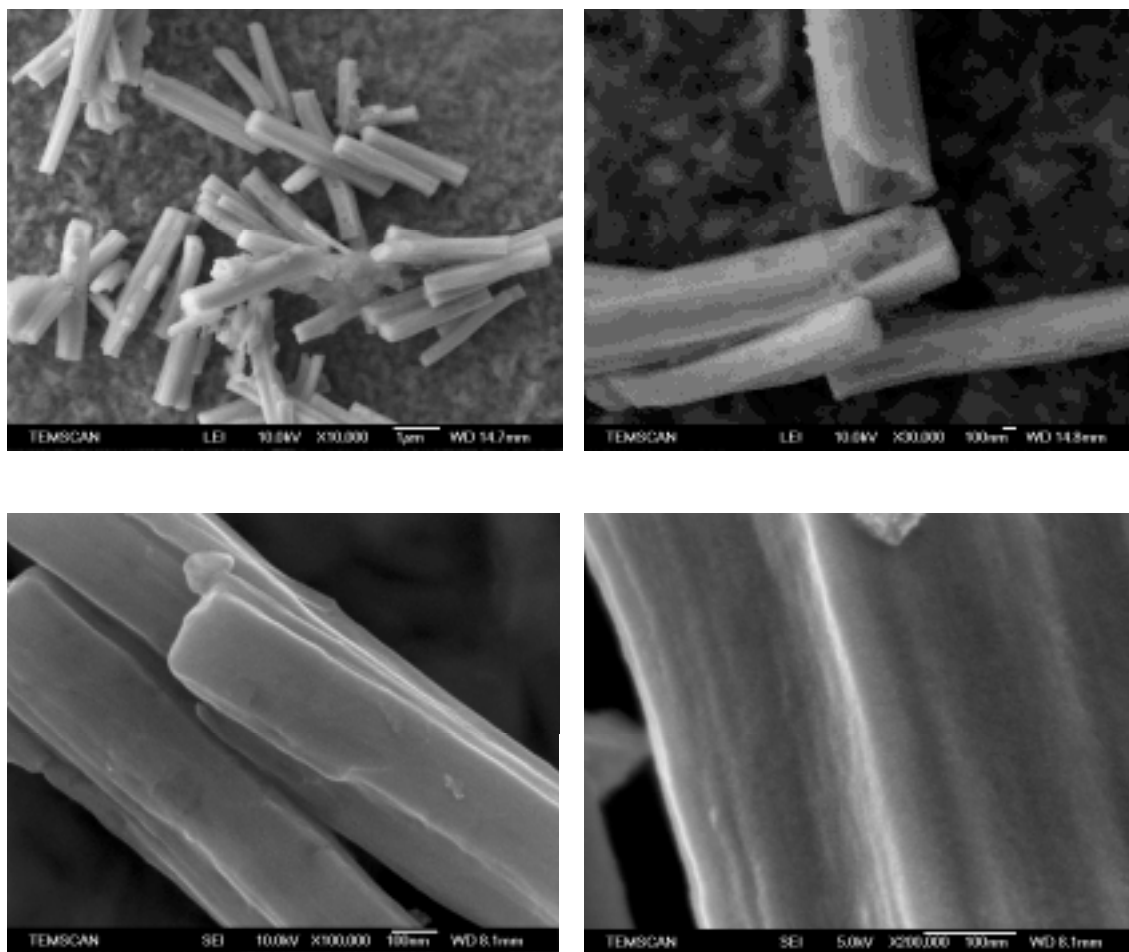


Figura 78. Micrografies de SEM de la suspensió original del col·loide **Pt_n[17]** preparat per descomposició amb monòxid de carboni i de relació molar **17/Pt = 0.7** (exp.5, **taula 27** i **taula 28**).

Pel que fa a l'experiment 6 de la **taula 27** (relació molar **17/Pt = 1.4**), es va observar que, a part dels nanobastonets (marcats amb un cercle vermell a la **figura 79b**), apareixien un altre tipus de filaments més llargs. Com que aquestes micrografies corresponien a la suspensió original de THF, sense haver fet la purificació, es va pensar que podrien correspondre a l'estabilitzant lliure. Per això es va observar, per SEM, una suspensió del lligand **17** en THF (**figura 79c**). Tot i que la qualitat de les imatges no és gaire bona (es va tenir el problema de que la mostra no conduïa els electrons, la mostra es carregava i es produïen descàrregues espontànies espatllant la qualitat de la imatge), es van poder diferenciar estructures filamentoses, confirmant, doncs, la nostre hipòtesi.

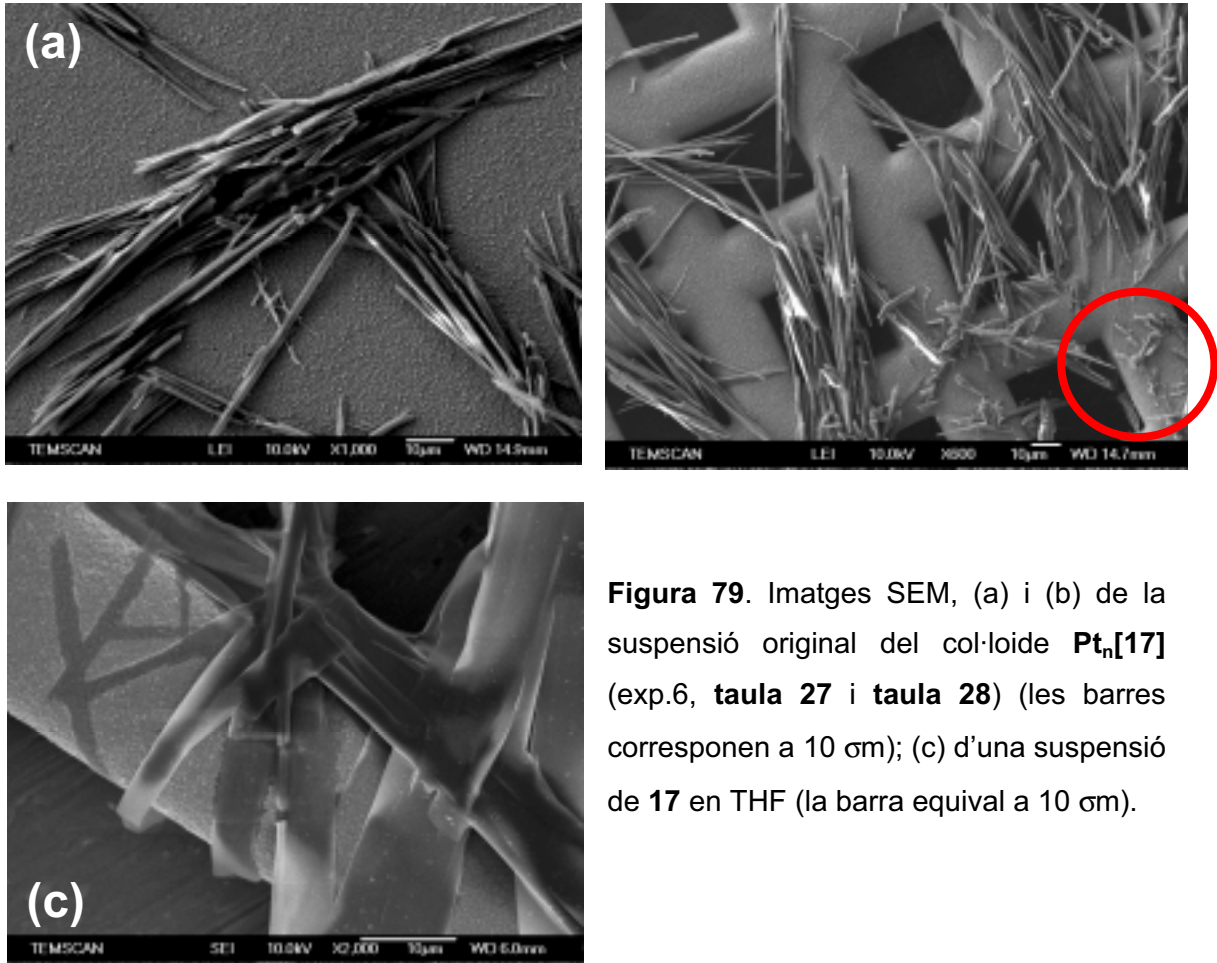


Figura 79. Imatges SEM, (a) i (b) de la suspensió original del col·loide **Pt_n[17]** (exp.6, **taula 27** i **taula 28**) (les barres corresponen a 10 σ); (c) d'una suspensió de **17** en THF (la barra equival a 10 σ).

Ja que el col·loide **Pt_n[17]** (exp.6, **taula 27** i **taula 28**) presentava aquestes superestructures, el sòlid precipitat va ser estudiat per experiments SAXS (**figura 80**).

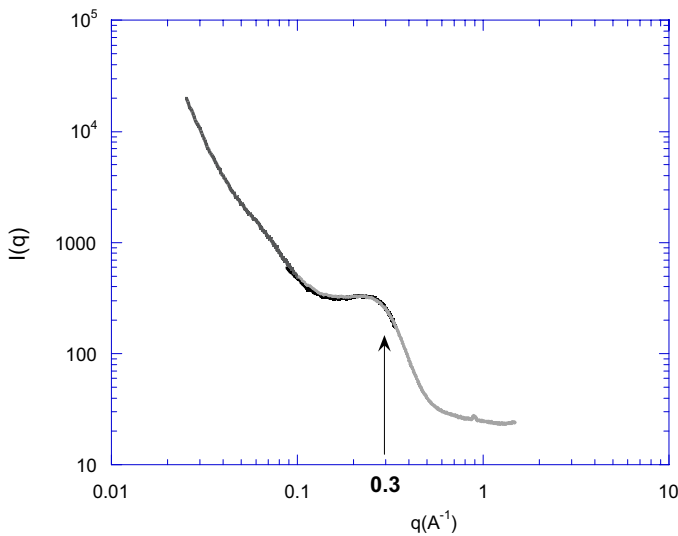


Figura 80. Espectre SAXS del col·loide **Pt_n[17]** (exp.6, **taula 27** i **taula 28**).

En aquest cas la intensitat dispersada és globalment menys intensa que la del col·loide **Ru_n[43]** (exp.7, **taules 22** i **23**) pel mateix rang de q . Això podria estar en concordança amb superestructures més grans i denses (cal recordar que per

partícules més grans, els perfils de SAXS deriven cap a valors de q més petits **figura 14**, pàg. 62, apartat II.1.3.1. de la present memòria de la Tesi Doctoral). Aquesta assumpció es confirma per les micrografies TEM (**figura 74a**) on es pot observar unes superestructures rectangulars d'algunes micres. Tot i així, es pot observar un pic de baixa intensitat centrat a 0.3 \AA^{-1} que es podria atribuir al pic d'interacció quan partícules nanomètriques formen superestructures micromètriques. De la posició q d'aquest pic es troba un valor de $d=2 \text{ nm}$, en concordança amb els resultats de HRTEM (**figura 74b**). Com ja s'ha comentat, una raó per la que es podria explicar que el perfil SAXS de les nanopartícules de Pt tingui una intensitat més baixa que el perfil de les de Ru, és degut a que en les de platí les partícules són més grans. Una altra raó podria ser degut a la polidispersitat en mida, fet també confirmat per les micrografies TEM.

II.3.5.3. Preparació de nanopartícules de Pt(0) estabilitzades per l'amina perfluorada **43**

Es va assajar la descomposició del precursor de platí $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb hidrogen (3 bar), en presència d'una solució de **43** en THF a temperatura ambient, de la manera estàndard (**taula 29**). Com de costum, es va assajar dues preparacions canviant la relació molar d'estabilitzant/metall per veure si afectava la mida de les nanopartícules.

Taula 29. Condicions de preparació de nanopartícules de Pt(0) per descomposició de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb 3 bars d'hidrogen estabilitzades per **43**.

| Exp. | $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (mmol) | 43 (mmol) | Relació molar 43/Pt^a | Condicions | Morfologia observada per TEM | Fig |
|------|---------------------------------------|---------------------|--|-----------------------------|--|----------------------------|
| 1 | 0.141 | 0.291 | 1.4 | THF (40 ml) t.a. , 20 h. | Agregats esfèrics (20-70 nm) de superfície irregular constituïts de nanopartícules | 81a i 83a |
| 2 | 0.153 | 0.616 | 2.8 | THF (50 ml) t.a. , 20 h. | Agregats esfèrics (20-70 nm) de superfície irregular constituïts de nanopartícules | 81b i 83b |

^a Relació molar corregida en base a la quantitat real de Pt que contenia el precursor introduïda a la reacció.

Igual que en anteriors casos on s'han utilitzat aquestes condicions, després de pressuritzar el reactor contenint la mescla de productes de partida amb 3 bars d'hidrogen, la mescla es va tornar de color fosc fins arribar a una suspensió homogènia negra. Després de 20 hores agitant a temperatura ambient, es va realitzar l'anàlisi TEM de la suspensió en THF i es van observar nanopartícules que s'organitzaven en agregats, més o menys esfèrics, d'uns 50 nm de diàmetre (**figura 81** i **esquema 56 i 57**). Tot seguit es va afegir pentà a les suspensions, es va refredar i les nanopartícules varen precipitar. Els sòlids es van rentar amb pentà, es van assecar i es varen caracteritzar segons el protocol habitual (el comentat en l'apartat II.1.5. pàgina 69 de la present memòria de Tesi Doctoral). Les dades més significatives queden resumides a la **taula 30**.

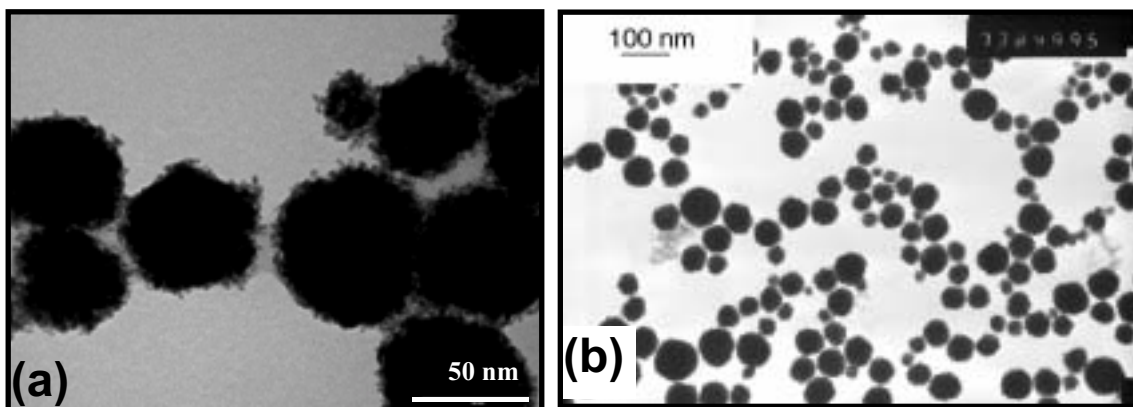
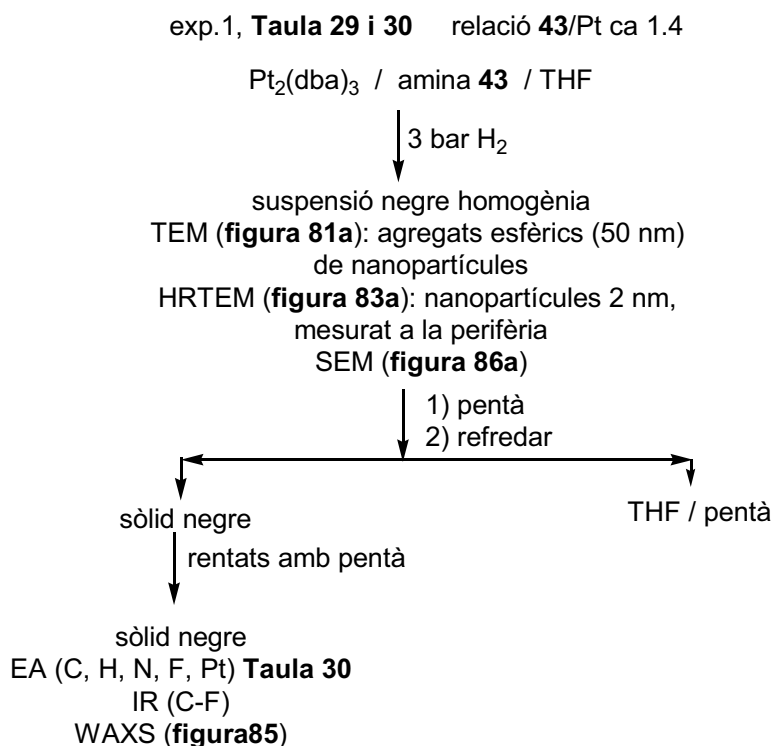
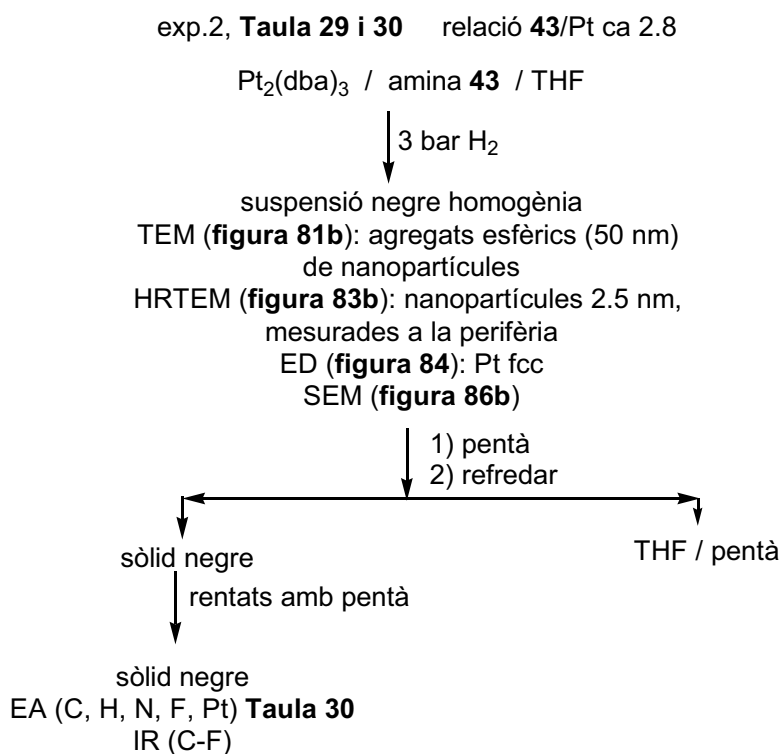


Figura 81. Imatges TEM d'una suspensió en THF de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per **43** preparades amb una relació molar de **43**/Pt de (a) 1.4 (exp.1, **taula 29** i **taula 30**) (la barra equival a 50 nm) i (b) 2.8 (exp.2, **taula 29** i **taula 30**) (la barra equival a 100 nm).

Tal com es veu en els histogrames (**figura 82**) les nanopartícules són monodisperses i no sembla que la quantitat d'estabilitzant faci variar el diàmetre de les partícules. Cal comentar que redispersant el sòlid en un altre dissolvent (com per exemple el 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà), tampoc es va aconseguir disgregar els agregats grans i només es van mesurar les mides de les nanopartícules més clares en la perifèria d'aquests agregats en les micrografies d'alta resolució (**figura 83**).



Esquema 56. Diagrama del del tractament de l'exp.1, **taula 29 i 30**.



Esquema 57. Diagrama del tractament de l'exp.2, **taula 29 i 30**.

Taula 30. Caracterització de nanopartícules de platí(0) preparades per descomposició de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ amb 3 bars d'hidrogen estabilitzades per **43**.

| Exp | $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$: 43 ^a | Pt: 43 ^b | %C | %H | %N | %F | %Pt ^c | n ^o at. ^d | Diàmetre (nm) ^e | Rdt (%) ^f |
|--------------|--|------------------------|------|-----|------|-------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Exp.1 | 0.48 | 12 | 4.16 | 0.0 | 0.24 | 5.39 | 75.9 | $5.6 \Delta 10^2$ | $2.5 \varnothing 0.4$ | 64 |
| taula | | | 3.91 | 0.0 | 0.30 | | 76.3 | | | |
| 29 | | | | | | | | | | |
| Exp.2 | 0.25 | 6.2 | 6.35 | 0.0 | 0.59 | 10.41 | 64.5 | $4.7 \Delta 10^2$ | $2.4 \varnothing 0.4$ | 55 |
| taula | | | 6.40 | 0.0 | 0.59 | | | | | |
| 29 | | | | | | | | | | |

^a Relació molar utilitzada en la preparació de les nanopartícules. ^b Relació molar trobada en els col·loides segons l'anàlisi elemental. ^c Determinat per ICP. ^d Número d'àtoms de metall per partícula, calculat com $0.74 \times V_{\text{nanoparticle}} / V_{\text{atom}}$. On 0.74 és el factor d'ocupació d'un cristall amb estructura cúbica centrada a les cares. ^e Mida mitja de partícula determinat per HRTEM (diàmetre \varnothing desviació estàndard). ^f Rendiment respecte el platí.

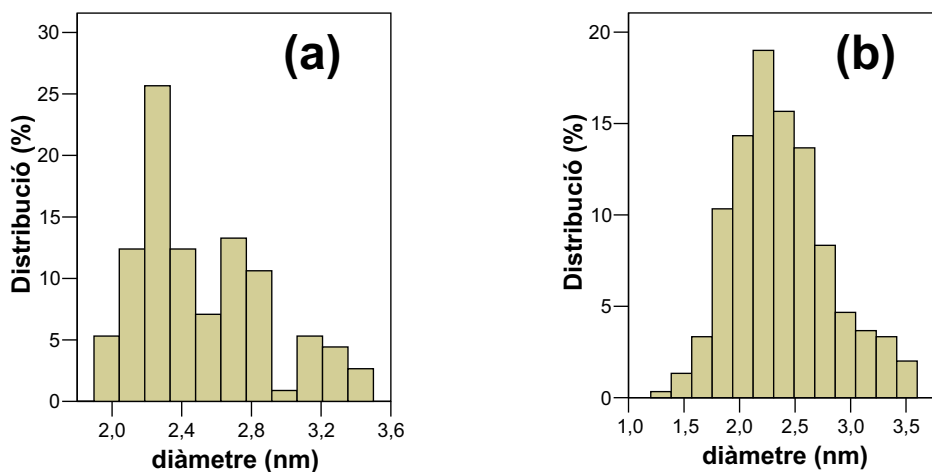


Figura 82. Histograma amb distribució de mides de nanopartícules estabilitzades per l'amina **43** amb relació molar (a) 1.4 (exp.1, **taules 29 i 30**) i (b) 2.8 (exp.2, **taules 29 i 30**).

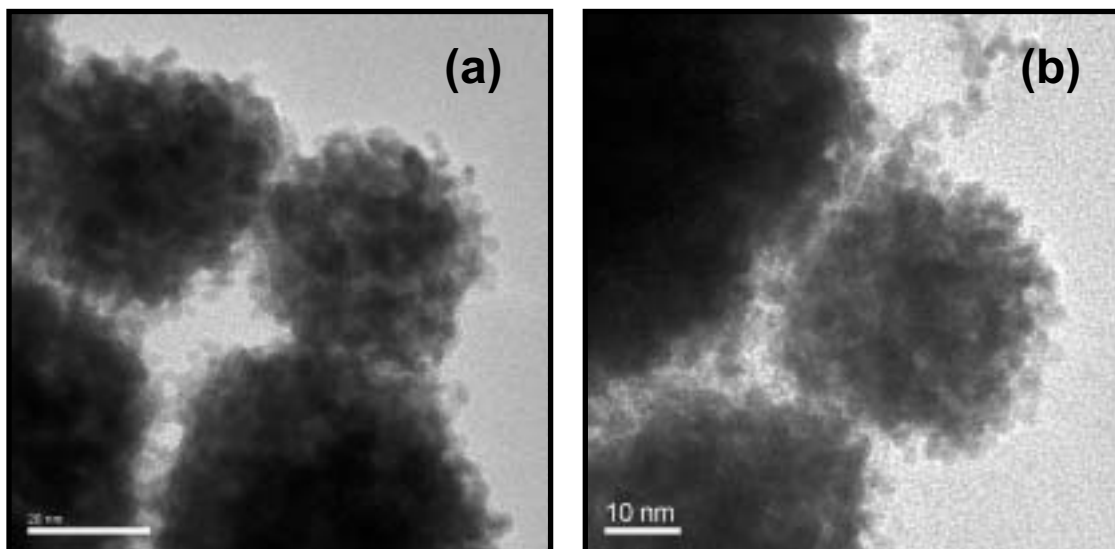
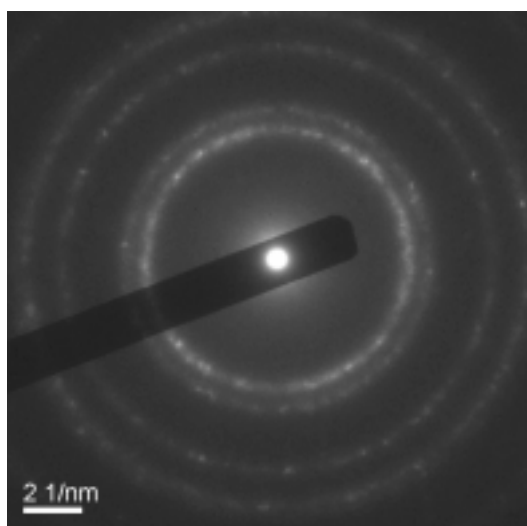


Figura 83. Imatges HRTEM de nanopartícules estabilitzades per l'amina **43** amb relació molar (a) 1.4 (exp.1, **taules 29 i 30**) (la barra equival a 20 nm) i (b) 2.8 (exp.2, **taules 29 i 30**) (la barra equival a 10 nm).

La presència de platí(0) fou confirmada per experiments ED (**figura 84**) i WAXS (**figura 85**).



| anell | d_{hkl} mostra (Å) | d_{hkl} Pt(0) fcc teòrics (Å) |
|-----------|----------------------|---------------------------------|
| 1r [111] | 2.235 | 2.265 |
| 2n [200] | 1.931 | 1.962 |
| 3r [220] | 1.379 | 1.387 |
| 4rt [311] | 1.174 | 1.183 |

Figura 84. Difracció d'electrons del col·loide Pt[43]_{2.8} (exp.2, **taules 29 i 30**).

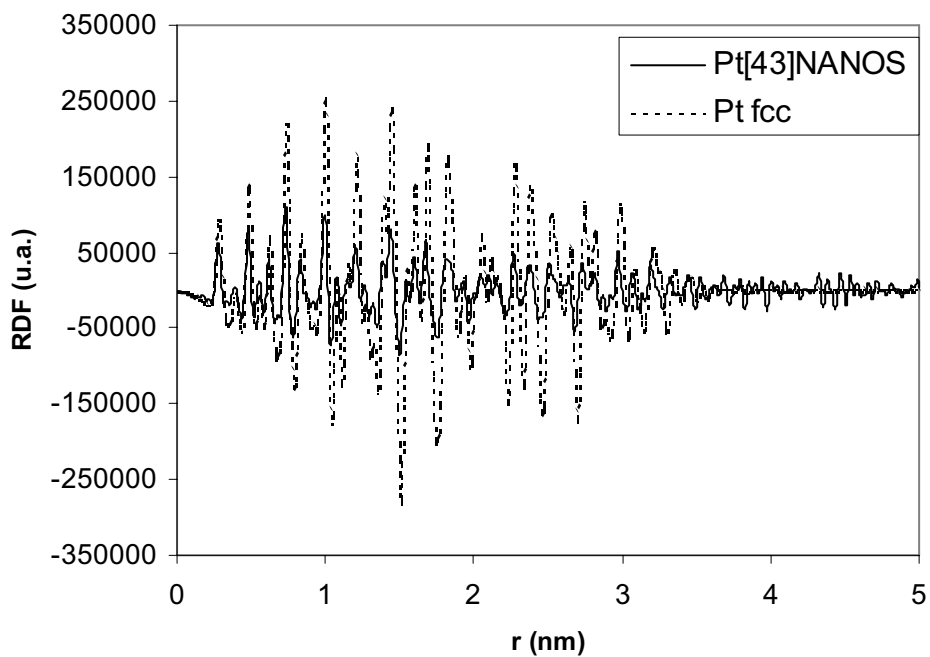


Figura 85. Espectre de WAXS del col·loide $\text{Pt}[43]_{1.4}$ (exp.1, taules 29 i 30).

També es van caracteritzar aquestes mostres per anàlisi SEM (**figura 86**).

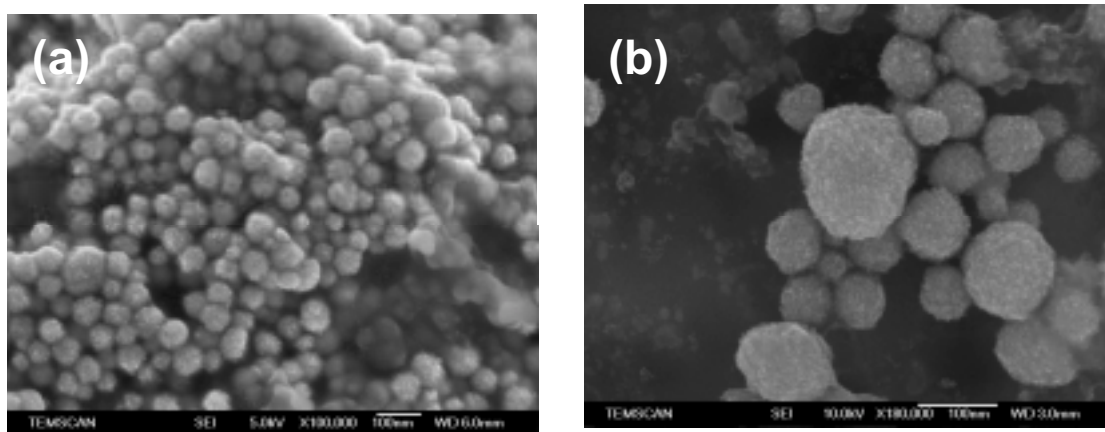


Figura 86. Imatges SEM de nanopartícules estabilitzades per l'amina **43** amb relació molar (a) 1.4 (exp.1, taules 29 i 30) (la barra equival a 100 nm) i (b) 2.8. (exp.2, taules 29 i 30) (la barra equival a 100 nm).

II.3.5.4. Preparació de nanopartícules de Pt(0) estabilitzades per altres estabilitzants polifluorats, **18** i **19**

Per acabar tot el treball comparatiu entre els diferents metalls, també es va intentar preparar nanopartícules de platí estabilitzades pels compostos **18** i **19**, que no contenien cap grup funcional.

Es va provar només el mètode estàndard de descomposició del Pt₂(dba)₃ amb 3 bars d'hidrogen, en presència d'una suspensió de l'estabilitzant en THF, durant 20 hores a temperatura ambient (**taula 31**).

Taula 31. Condicions per a la preparació de nanopartícules de platí(0) per descomposició de Pt₂(dba)₃ amb 3 bars d'hidrogen estabilitzades per **18** i **19**.

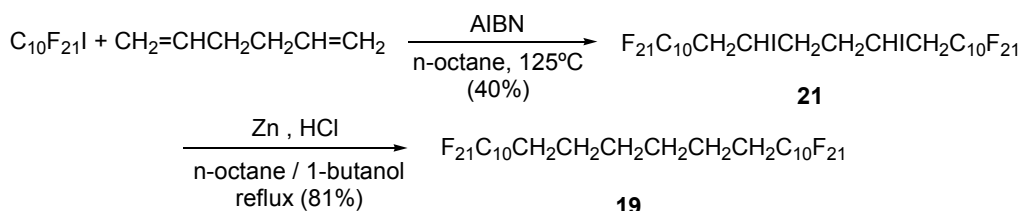
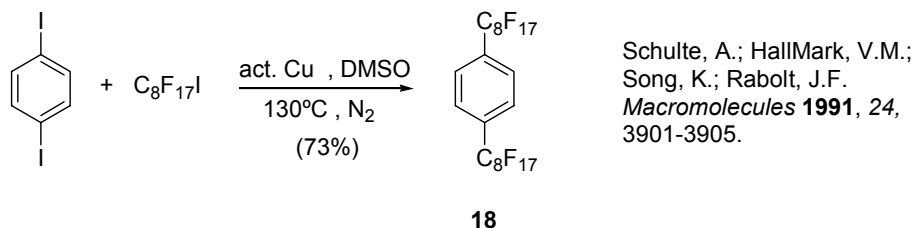
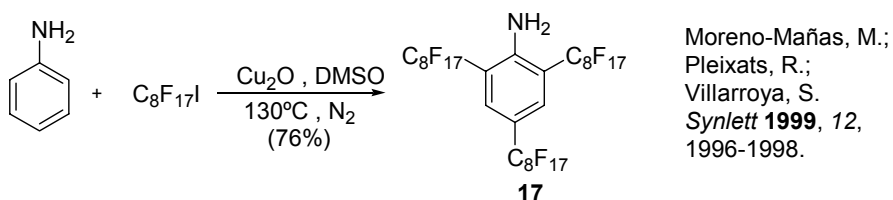
| Exp. | Pt ₂ (dba) ₃ (mmol) | E (mmol) | Relació molar E/ Pt ^a | Condicions | Morfologia observada per TEM |
|------|--|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 0.098 | 18 (0.196) | 1.4 | THF (30 mL) t.a. , 20 h. | Poc material |
| 2 | 0.203 | 18 (2.00) | 6.8 | THF (60 mL) t.a. , 20 h. | Agregació de nanopartícules |
| 3 | 0.103 | 19 (0.200) | 1.4 | THF (30 mL) t.a. , 20 h. | Poc material |

^a Relació molar corregida en base a la quantitat real de Pt que contenia el precursor introduïda a la reacció.

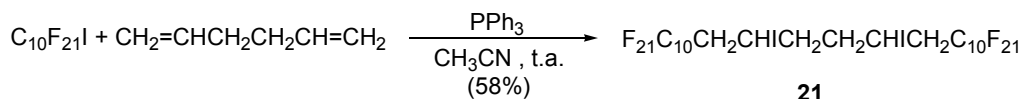
Amb el mètode estàndard i aquests estabilitzants no es van aconseguir bones preparacions de nanopartícules, tot i augmentar molt la relació molar entre estabilitzant i metall.

II.4.- SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. Polyfluorinated compounds 2,4,6-tris(perfluorooctyl)aniline, **17**, and 1,4-bis(perfluorooctyl)benzene, **18**, have been synthesized with good yields (76% and 73%, respectively), at multigram scale, following the methods described in the literature. 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26-dotetracontafluorohexacosane, **19**, has been prepared from the radical addition of perfluorodecyl iodide to 1,5-hexadiene and the subsequent C-I reduction with zinc in acidic medium, with moderate overall yield (32%). However, the yield has been improved synthesizing the intermediate **21** with triphenylphosphine as initiator.

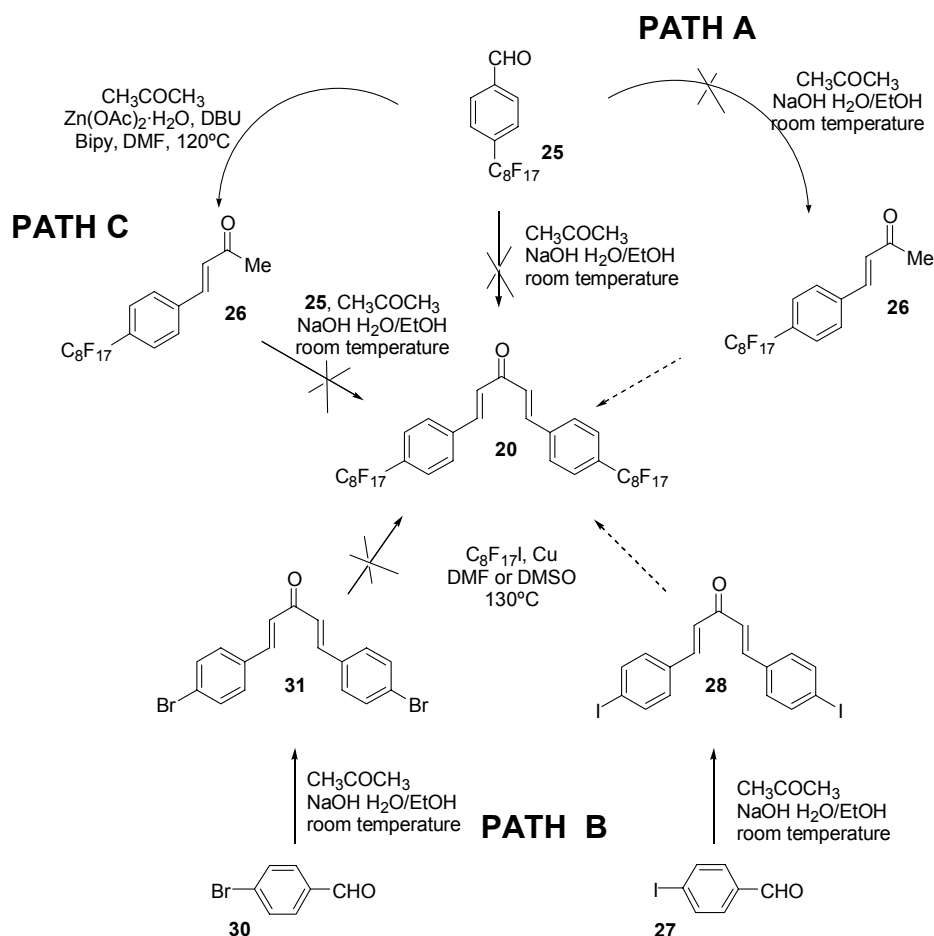


Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1988**, 21, 1806-1811.



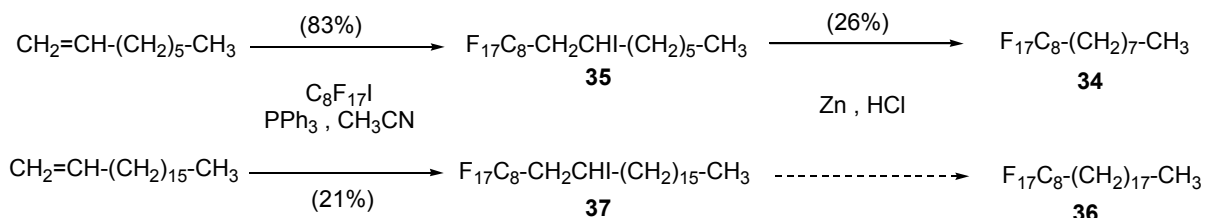
Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4061-4065

2. The reproduction of the synthesis, described in our group, of compound **20** has not been possible neither by aldol condensation of two mols of aldehyde **25** and one of acetone, nor by other alternative proposed ways (path A, B and C).

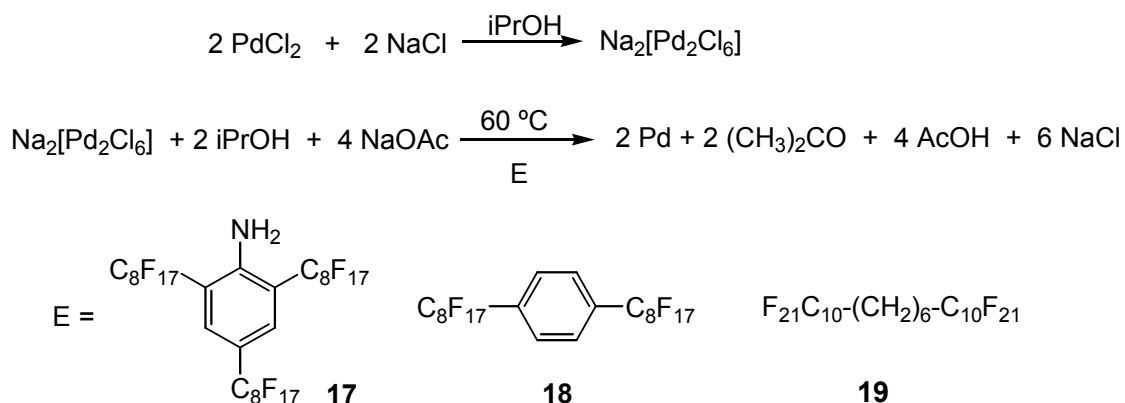


The preparation of **20** has not been possible by aldol condensation in two steps (PATH A) because the monocondensation product **26** was not obtained. It has not been possible the synthesis of pure **28** by classic aldol condensation of two mols of aldehyde **27** and one of acetone. Therefore, the perfluoroalkylation of **28** with perfluorooctyl iodide has not been tested. The perfluoroalkylation of **31** with perfluorooctyl iodide in DMF or DMSO at 130°C promoted by activated copper has failed to afford **20** (PATH B). The preparation of **26** has been accomplished by aldol condensation of **25** with acetone using a complex of Zn and 2,2'-bipyridine (PATH C) but its condensation with a second mol of **25** failed in classical conditions.

3. The linear hydrofluorocarbon **34** has been synthesized by addition of perfluorooctyl iodide to 1-octene followed by Zn reduction, with a moderate total yield (22%). The preparation of the analogous **36** has not been possible but the intermediate **37** was synthesized with a moderate yield (21%). These solids have a low melting point and were not studied further.



4. Palladium(0) nanoparticles (4-12 nm), stabilized by **17**, **18** and **19**, have been obtained by isopropanol reduction of palladium(II) chloride. This sizes were smaller when compared with nanoparticles from methanol reduction.



5. Experiments of p-XRD have corroborated an ordered crystalline structure, at wide distances, of compounds **17**, **18** and **19**.

6. Palladium(0) nanoparticles stabilized by **18** with a diameter of 4 nm, prepared by isopropanol reduction of palladium(II) chloride are ferromagnetic at any temperature. This property may be caused by stacking faults of the crystals and it shows that the metal properties change with the metal cluster size.

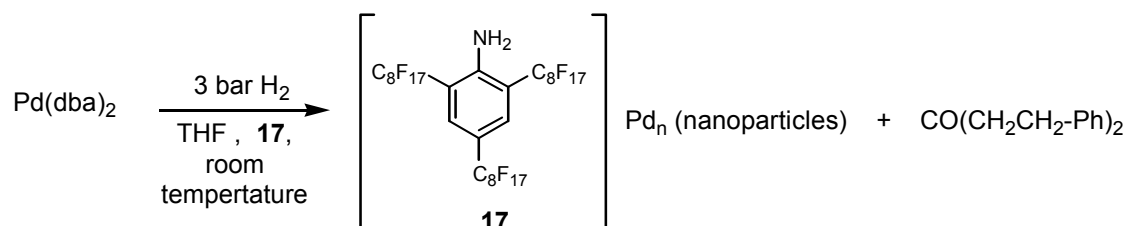
7. In the preparation of palladium(0) nanoparticles by methanol reduction of palladium(II) chloride: short heating times are required for the nanoparticles formation and the nanoparticles are formed before sodium acetate addition. A minimum amount of sodium acetate is necessary to precipitate nanoparticles without great aggregation.

8. Diblock compounds, **34** and **37**, have not stabilized palladium(0) nanoparticles prepared by methanol reduction of palladium(II) chloride.

9. Calculations for Pd(0) interacting with alkanes (CH₄ and CF₃CH₂CF₃), alkenes (CH₂=CH₂ and (*E*)-CF₃CH=CHCF₃), and aromatics (benzene and *p*-(CF₃)₂C₆H₄) have been performed at the B3LYP level of theory. Optimized geometries show that in none of the obtained structures Pd interacts with the fluorine atoms. It could be that a limited number of Pd(II) in the surface of the nanoparticles attract CF₃-(CF₂)_n- chains, that have a negative periphery, or it could be that polyfluorinated compounds surround Pd(II) precursors before reduction, and after reduction remain surrounding Pd(0).

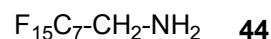
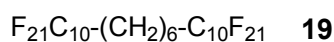
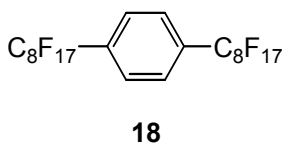
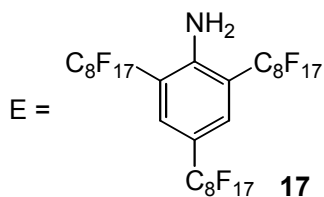
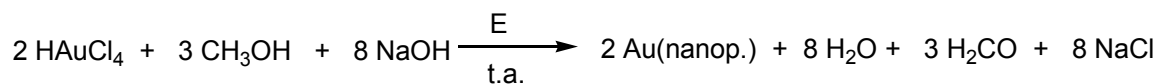
10. Palladium(0) nanoparticles stabilized by **18** could not be prepared by palladium(II) chloride reduction with hydrazine.

11. Palladium(0) nanoparticles have been obtained by the organometallic approach, decomposing Pd(dba)₂ with hydrogen in the presence of **17**. These nanoparticles are organized in 30 nm spherical aggregates.



12. Palladium(0) nanoparticles stabilized by tetrabutylammonium bromide, prepared in the group of J.Muzart (Reims, France), have been characterized.

13. Different batches of gold(0) nanoparticles, with a diameter between 2.5 and 40 nm, have been synthesized by methanol reduction in basic media of tetrachloroauric acid, stabilized by **17**, **18**, **19**, and the amine **44**.

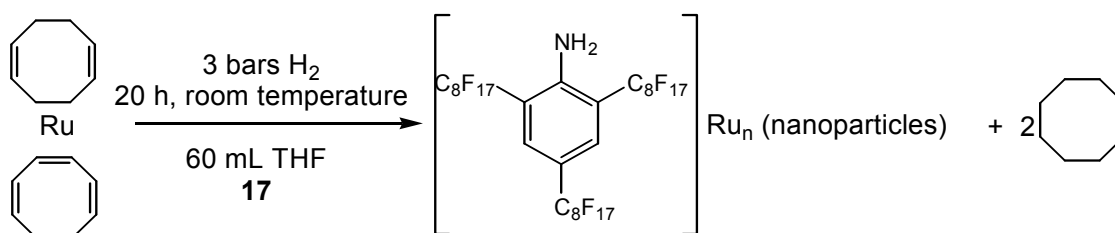


14. Gold(0) nanoparticles, stabilized by **17**, **18**, **19** and **20**, could not be obtained neither by the direct reduction of tetrachloroauric acid with sodium borohydride nor adapting Brust's biphasic system with quaternary ammonium salt **42**. The same negative results were obtained using isopropanol or hydrazine as reducing agents.

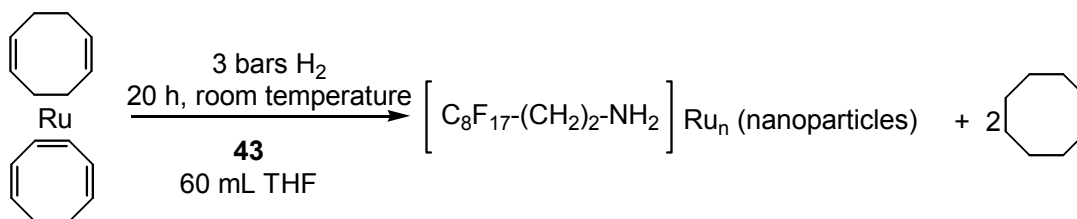


15. Ruthenium(0) nanoparticles, stabilized by **18**, could not be obtained by reduction of ruthenium(III) chloride with methanol, propanediol or sodium borohydride. Thermal decomposition of trirutheniumdodecacarbonyl failed also.

16. Ruthenium(0) nanoparticles, with a diameter of 2.9 nm, stabilized by the polyfluorinated aniline **17** have been prepared by decomposition of Ru(COD)(COT) with 3 bars of hydrogen, in the presence of **17**, in THF, at room temperature during 20 hours.



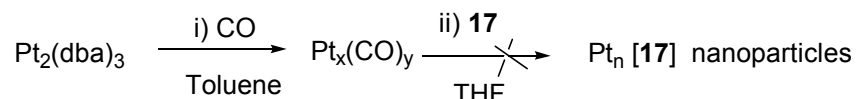
17. Ruthenium(0) nanoparticles, with a diameter of 1.8 nm, stabilized by the polyfluorinated amine **43** have been prepared by decomposition of Ru(COD)(COT) with 3 bars of hydrogen, in the presence of **43**, in THF, at room temperature during 20 hours. These nanoparticles self-assemble in spherical aggregates of 50-100 nm in a THF suspension.



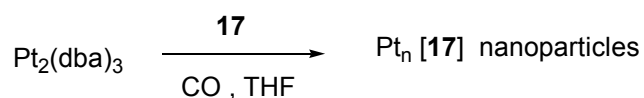
18. Different conditions, such as solvent, concentration and temperature, have been tested to obtain ruthenium(0) nanoparticles stabilized by compounds **18** and **19**, following the organometallic approach. In all cases aggregation was observed instead of the synthesis of isolated nanoparticles.

19. The synthesis of platinum(0) nanoparticles, stabilized by aniline **17**, has failed when decomposing the complex $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ with 3 bars of hydrogen, in the presence of **17**, in THF (or in CFC-113) and at room temperature for 20 hours.

20. The aniline **17** could not stabilize clear isolated platinum(0) nanoparticles prepared in two steps: i.- decomposition of $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ with 1 bar of carbon monoxide and ii.- subsequent exchange with compound **17**.

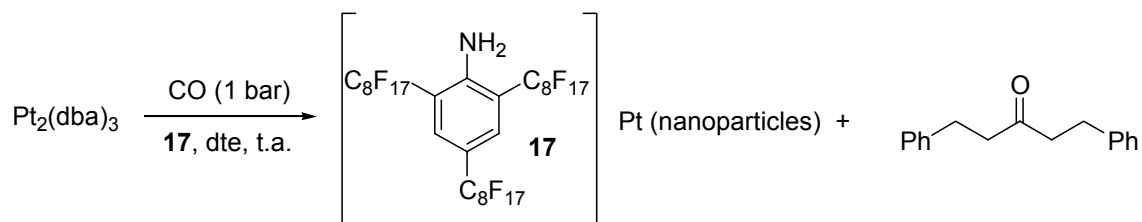


21. Two batches of platinum(0) nanoparticles, stabilized by different molar ratios of **17** have been obtained by direct decomposition of $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ with 1 bar of carbon monoxide in presence of **17**, in THF, at room temperature for 20 hours.



These 2 nm particles have been fully characterized and self-organization in nanorods or nanowires was observed, depending of the quantity of stabilizer incorporated. In these nanoparticles the stabilization was partially due to the presence of carbon monoxide.

22. Two batches of platinum(0) nanoparticles, stabilized by different molar ratios of **43**, have been obtained by direct decomposition of $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ with 3 bars of hydrogen, in the presence of **43**, in THF, at room temperature for 20 hours.



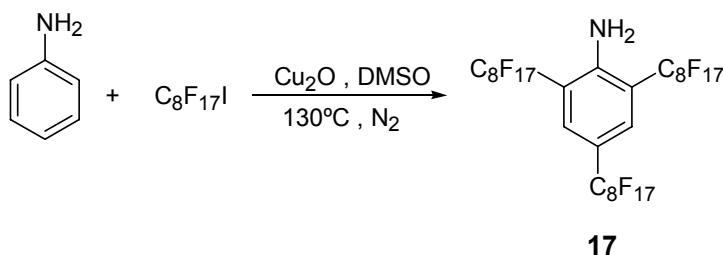
These 2.5 nm particles have been exhaustively characterized and self-organization in spherical 20-70 nm aggregates was observed. With lower ratio of stabilizer with respect to metal, the spherical aggregates are more monodisperse in size.

23. The preparation of platinum(0) nanoparticles, stabilized by compounds **18** and **19**, following the organometallic approach, failed in different conditions.

II.5.- DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

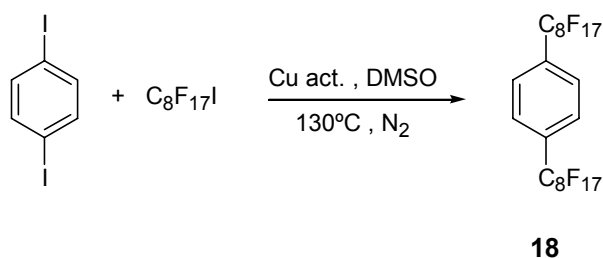
II.5.1. Preparació dels estabilitzants polifluorats

II.5.1.1. Preparació de 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17**

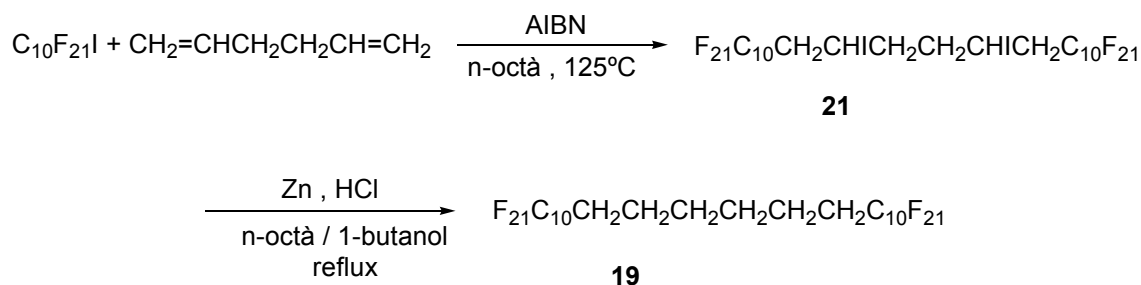


S'afegeix iodur de perfluorooctil (34.382 g, 61 mmol) sobre una mescla d'òxid de coure(I) (6.832 g, 46 mmol) i DMSO (20 mL) escalfada a 130°C sota agitació i atmosfera de nitrogen. Passats 20 minuts s'afegeix una mescla d'anilina (0.957 g, 10 mmol) i DMSO (2 mL) gota a gota i la reacció es manté durant 48 hores a 130°C. S'afegeix acetat d'etil al cru de reacció fred i es filtra a través de Celite[®]. El filtrat es reparteix entre aigua i acetat d'etil. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora, obtenint 2.616 g d'un sòlid taronja. Per altre banda es fa una digestió de la Celite[®] amb FC-77 i al evaporar la fase perfluorada s'obtenen 7.870 g del mateix sòlid taronja **17** (10.486 g, 7.8 mmol, 76% rdt). **C₃₀H₄F₅₁N**. **Mm**:1347 g/mol. **Pf**: 73-74°C (Lit.²¹⁸ : 73-74°C). **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 3583, 3486 (-NH₂), 1497, 1196 (-C-F), 1145 (-C-F), 704, 660. **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 5.38 (s, 2H), 7.80 (s, 2H). **¹³C-RMN (62.5MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 112.73-129.23 (12 bandes dissolvent + C₈F₁₇ + 2C ipso amagats), 132.86 (s, ArC-H), 148.33 (s, C4i). **¹⁹F-RMN (235,2MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: -126.67 (s(a), 2F), -123.15 a -121.79 (abs.compl., 30F), -111.42 (s(a), 2F), -111.42 (t, J=12.9 Hz, 4F), -108.74 (t, J=12.9 Hz, 4F) -81.46 (q aparent, J= 8.6Hz, 3F+ 6F). **UV-Vis (FC-77) λ (nm) (log ϵ)**: 194 (4.30), 252 (4.18), 305 (3.63). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts))**: 25.28 (2069), 12.41 (993), 5.24 (1088).

²¹⁸ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Synlett*. **1999**. 12. 1996-1998.

II.5.1.2. Preparació de 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18


Una barreja de coure activat[†] (4.790 g, 75 mmol) i 50 mL de DMSO s'escalfa a 130°C sota flux de nitrogen i agitació mecànica. S'afegeix 1,4-diiodobenzè (5.068 g, 15 mmol). Al cap de 20 minuts s'afegeix lentament iodur de perfluorooctil (31.941 g, 58 mmol) i es deixa reaccionar 24 hores. A continuació es digereix el cru de reacció fred amb acetat d'etil i es filtra, tot rentant el sòlid. El filtrat s'extreu amb una solució aquosa de bisulfid sòdic i per últim amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora, obtenint un sòlid blanc que s'identifica com **18** (10.31 g, 11 mmol, 73% rdt). **C₂₂H₄F₃₄**. **Mm**: 914 g/mol. **Pf**: 103-104°C (Lit.²¹⁹: 106°C). **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 1416, 1370, 1300, 1192 (-C-F), 1142 (-C-F), 1109, 1097, 948, 852, 656. **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 7.77 (s, 4H). **¹³C-RMN (62.5MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 112.95-129.44 (12 bandes dissolvent + C₈F₁₇ amagat), 127.84 (t, J=6 Hz, ArCH), 133.82 (t, J=25 Hz, Cipso). **¹⁹F-RMN (235.2MHz, CDCl₃+CFCl₃ + CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: -126.58 (s(a), 2F), -123.01(s(a), 2F), -122.07 (s(a), 6F), -121.52 (s(a), 2F), -111.75 (t, 12.8 Hz, 2F), -81.46 (t, J= 8.6Hz, 3F). **UV-Vis (FC-77) λ (nm) (log ε)**: 210 (4.04), 212 (4.05), 216 (3.97). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts))**: 13.40 (7839), 6.56 (1635), 4.95 (16350), 4.77 (9362).

II.5.1.3. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19


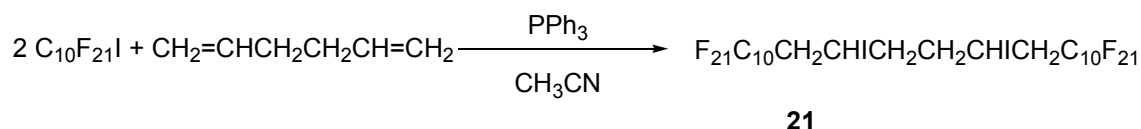
[†] Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* 5th Ed. Longman: Singapore, **1989**, p.426.

²¹⁹ Schulte, A.; HallMark, V.M.; Song, K.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1991** 24 3901-3905.

II.5.1.3.1. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluoro-12,15-diiodohexacosà, **21**

Es barregen iodur de perfluorodecil (10.85 g, 16 mmol), 1,5-hexadiè (0.636 mL, 0.692 g/ mL, 7 mmol) i octà (2.5 g, 0.703 g/mL, 21.9 mmol) sota flux de nitrogen i la mescla s'escalfa a 90°C. Tot seguit s'addiciona AIBN (23 mg, 0.14 mmol), en petites porcions, durant 15 minuts. Es puja la temperatura a 125°C i s'addicionen novament 23 mg d' AIBN lentament. La mescla de reacció es manté a 125°C durant una nit. S'afegeixen 20 mL de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà i es baixa la temperatura a 80°C. S'afegeixen 2 g de gel de sílice i es segueix refluïnt 30 minuts. Es filtra en calent i el filtrat un cop refredat a temperatura ambient es posa en bany de gel. Immediatament precipita un sòlid que es filtra i es renta amb 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà fred caracteritzant-se com **21** (4.493 g, 3 mmol, 40% rdt). **C₂₆H₁₀F₄₂I₂**. **Mm**: 1374 g/mol. **Pf**: 117-118°C (Lit²²⁰: 116-117°C). **IR (neat) v (cm⁻¹)**: 2916, 1432, 1340, 1200 (-C-F), 1148 (-C-F), 1083, 987, 887, 757, 644. **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 1.96-2.27 (m, 4H), 2.71-3.12 (m, 4H), 4.37-4.39 (m, 2H). **¹³C-RMN (62.5MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 20.56 (s, CH₂), 29.38 (s, CH-I), 31.47 (t, J=22 Hz, CH₂-C₁₀F₂₁), 112.96 -129.46 (12 bandes dissolvent + C₁₀F₂₁ amagat).

II.5.1.3.1bis. Alternativa per la preparació de **21**



Dins d'un tub tancat s'escalfa a 70°C iodur de perfluorodecil (9.148 g, 14 mmol) i s'afegeix una dissolució de trifenilfosfina (123 mg, 0.47 mmol) en acetonitril (3 mL). Es deixa refredar, s'afegeix 1,5-hexadiè (0.8 mL, 7 mmol) i es deixa reaccionar a 70°C durant 3 dies. S'afegeix més trifenilfosfina (123 mg, 0.47 mmol) i es segueix escalfant durant 4 dies més. S'afegeix FC-77 i es filtra el sòlid blanc no dissolt, caracteritzant-se com **21** (5.196 g, 3.8 mmol, 58% rdt). **Descrit anteriorment a l'apartat II.5.1.3.1.**

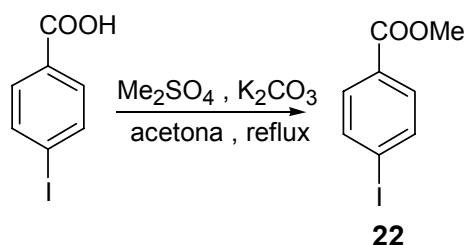
²²⁰ Villarroya, S. *Tesi Doctoral* Universitat Autònoma de Barcelona. 2002. p.204.

II.5.1.3.2. Preparació de **19** a partir de **21**

A una mescla de **21** (4.156 g, 3 mmol), 40 mL d'*n*-octà i 40 mL de 1-butanol es bombolleja HCl gas (generat addicionant gota a gota àcid sulfúric a clorur amònic mullat amb àcid clorhídric) fins que la mescla es torna groga. A continuació se li afegeix Zn en pols (4.836 g, 75 mmol) en petites porcions durant 30 minuts (alternant amb bombolleig de HCl gas perquè la mescla no perdi el color groc) i es deixa a reflux durant tota una nit. S'addiciona 10 mL d'aigua i es deixa refredar la mescla a temperatura ambient. Precipita un sòlid, que es filtra i es renta amb *n*-octà/ 1-butanol (1:1), que s'identifica com **19** (2.744 g, 2.5 mmol, 81% rdt). **C**₂₆**H**₁₂**F**₄₂. **Mm**: 1122 g/mol. **Pf**: 113-115 °C (Lit²²⁰: 97-98°C). **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 2952, 1473, 1374, 1342, 1199 (-C-F), 1148 (-C-F), 1076, 1058, 971, 955, 878, 755, 640. **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 1.50-1.54 (m, 4H), 1.69-1.75 (m, 4H), 2.02-2.23 (m, 4H). **¹³C-RMN (62.5MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 20.91 (s, CH₂), 29.34 (s, CH₂), 31.34 (t, J=23 Hz, CH₂-C10F21), 112.93-129.43 (12 bandes dissolvent + C₁₀F₂₁ amagat). **¹⁹F-RMN (235.192MHz, CDCl₃+ CFCl₃ + CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: -126.58 (s(a), 2F), 123.90(s(a), 2F), -123.04 (s(a), 2F), -122.07 (s(a), 10F), -114.84 (s(a), 2F), -81.46 (t, J= 8.6Hz, 3F). **UV-Vis (FC-77) λ (nm) (log ϵ)**: 267 (1.96). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts))**: 24.87 (2835), 12.32 (11563), 6.12 (1316), 5.33 (1483), 4.85 (10900), 4.66 (5209).

II.5.1.4. Intent de preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, dba-R_F, **20** per la ruta convencional

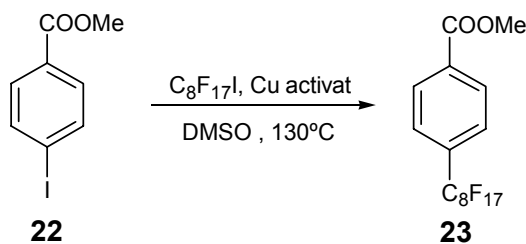
II.5.1.4.1. 4-Iodobenzoat de metil, **22**



A una mescla d'àcid 4-iodobenzoic (21.098 g, 85 mmol) i carbonat potàssic (15.030 g, 109 mmol) en acetona (200 mL), s'afegeix sulfat de dimetil (10.5 mL, 1.325 g/mL, 110 mmol) i es deixa sota agitació i a reflux durant 48 h. A continuació el cru de reacció es reparteix entre éter dietílic i aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint **19** com a sòlid (21.148 g, 81 mmol,

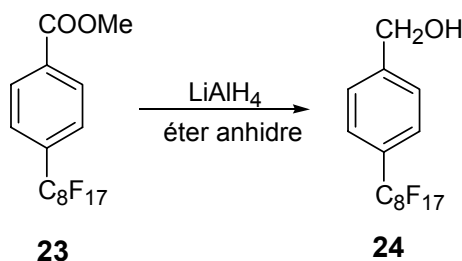
95% rdt). $C_8H_7IO_2$. **Mm:** 262.04 g/mol. **Pf:** 110-112°C (Lit.²²¹: 114°C). **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 2947, 1707, 1583, 1436, 1391, 1270, 1105, 1004, 751. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 3.90 (s, 3H, OCH_3), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H arom.), 7.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H arom.).

II.5.1.4.2. 4-Perfluorooctilbenzoat de metil, **23**



S'afegeix coure prèviament activat[†] (14.597 g, 230 mmol) a una dissolució de 4-iodobenzoat de metil, **22** (5.164 g, 19.7 mmol) en DMSO (57 mL) sota agitació, purgant amb nitrogen i escalfant a 130°C. Al cap d'uns 20 min. s'afegeix lentament iodur de perfluorooctil (16.379 g, 30 mmol) i al cap de 15 h. es deixa refredar fins a temperatura ambient. S'afegeix éter dietílic i aigua a la suspensió i s'agita durant 30 min. El sòlid es filtra, es renta amb éter dietílic i la fase aquosa s'extreu amb éter dietílic. Es combinen totes les fases d' éter i es renten amb salmorra. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint **23** en forma de sòlid blanc (9.712 g, 17.5 mmol, 89% rdt). $C_{16}H_7F_{17}O_2$. **Mm:** 554.20g/mol. **Pf:** 55-56 °C (Lit.²²² : 57-59°C). **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1720, 1279, 1195, 1145, 1050, 947, 647. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H arom.), 8.16 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H arom.).

II.5.1.4.3. Alcohol 4-perfluorooctilbenzàlic, **24**



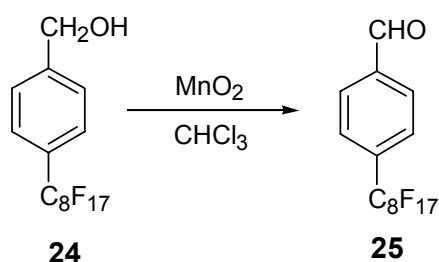
²²¹ *Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd Ed. R. C. Weast. CRC Press, Inc. Florida. **1982-1983**.

[†] Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* 5th Ed. Longman: Singapore, **1989**, p.426.

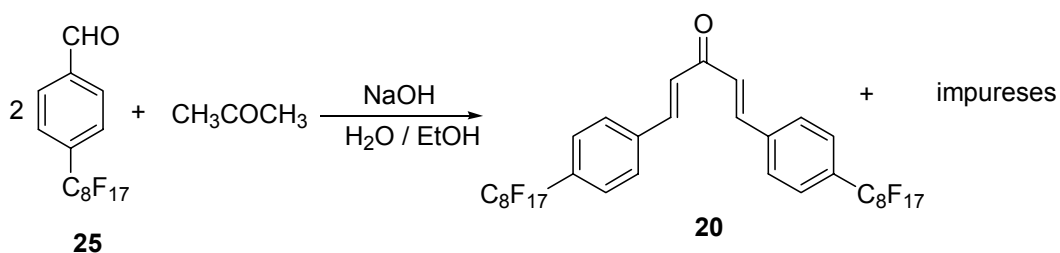
²²² Pozzi, G; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 6145-6162.

Una dissolució de 4-perfluorooctilbenzoat de metil, **23** (5.251 g, 9.5 mmol) en éter dietílic anhidre (15 mL) és addicionada, sota atmosfera de nitrogen, a una suspensió d'hidrur d'alumini i liti (0.532 g, 14 mmol) en éter dietílic anhidre (20 mL). La mescla s'agita a temperatura ambient durant 20 h. Després s'afegeix àcid clorhídric 1M i el cru de reacció es filtra. El filtrat es reparteix entre aigua i éter dietílic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint **24** en forma de sòlid (3.699 g, 7.03 mmol, 74% rdt). **C₁₅H₇F₁₇O**. **Mm**: 526.20 g/mol. **Pf**: 59-60 °C (Lit.²²² : 60-62°C). **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 3269, 1299, 1198, 1145, 943, 648. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 1.87 (t, J = 5.8 Hz, 1H, OH), 4.79 (d, J = 5.4 Hz, 2H, CH₂), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 2H arom.), 7.59 (d, J = 8.5 Hz, 2H arom.).

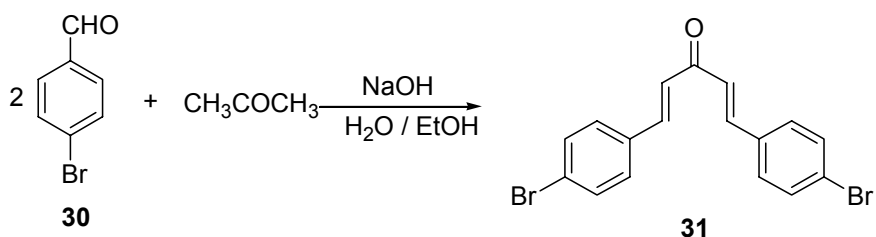
II.5.1.4.4. 4-Perfluorooctilbenzaldehyd, **25**



S'addiciona, sota agitació, òxid de manganès(IV) (3.865 g, 44.4 mmol) a una dissolució d'alcohol 4-perfluorooctilbenzàlic, **24** (3.699 g, 7 mmol) en cloroform (50 mL). La mescla es deixa a reflux sota agitació durant 24 h. Es filtra el sòlid i es renta amb CHCl₃. El filtrat es reparteix entre aigua i cloroform. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent s'evapora, obtenint un oli. Aquest es reparteix entre ciclohexà i perfluorooctà (FC-77) i en evaporar la fase fluorada s'obté **25** en forma de sòlid blanc (2.382 g, 4.5 mmol, 65% rdt). **C₁₅H₅F₁₇O**. **Mm**: 524.18g/mol. **Pf**: 50-51°C (Lit.²²²: 52-53°C). **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 2866, 1709, 1299, 1197, 1145, 1116, 1091, 836, 650. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H arom.), 8.05 (d, J = 8.6 Hz, 2H arom.), 10.12 (s, 1H, CHO).

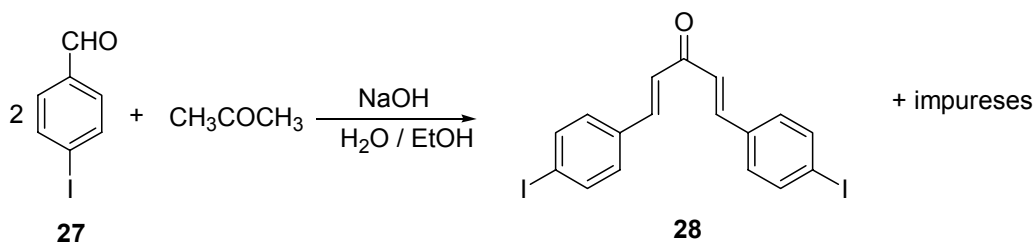
II.5.1.4.5. 4,4'-Bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, **20**

A una dissolució d'hidròxid sòdic (0.265 g, 6.6 mmol) en aigua i etanol (15 mL/15 mL) se li afegeix, sota agitació, 4-perfluorooctilbenzaldehyd, **25** (1.251 g, 2.4 mmol) i acetona (0.0712 g, 1.2 mmol). La mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant 12 hores. Tot seguit el cru es reparteix entre aigua i perfluorooctà. S'evapora el dissolvent de la fase fluorada i després de recristal·litzar el residu en cloroform s'obté un sòlid groc (1.006 g) que conté **20** junt amb impureses no identificades.

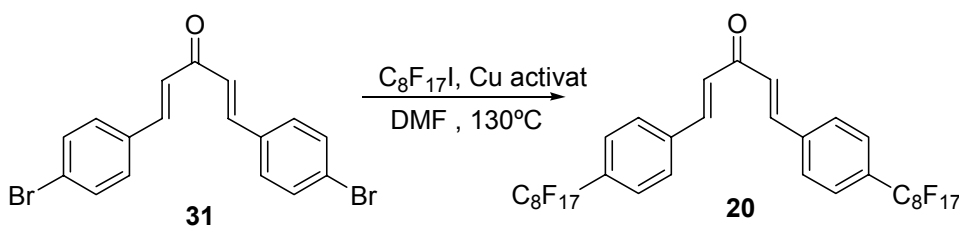
II.5.1.5. Preparació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, **31**, per la ruta convencional

A una mescla de 4-bromobenzaldehyd, **30** (10.012 g, 54 mmol) i acetona (1.592 g, 27 mmol) en etanol 96% v/v (70 mL) s'addiciona gota a gota, sota agitació, una dissolució aquosa d'hidròxid sòdic 2.6M (50 mL, 130 mmol). La mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant 12 h. Es neutralitza amb àcid acètic glacial i el cru es reparteix entre aigua i diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint **31** en forma de sòlid groc (7.08 g, 18 mmol, 67% rdt). **C₁₇H₁₂Br₂O**. **Mm**: 391.8 g/mol. **Pf**: 207-208°C (Lit.²²³: 211°C). **IR (neat) v (cm⁻¹)**: 1647, 1580, 1188, 1071, 979, 818, 692. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.04 (d, *J* = 15.9Hz, 2H olef.), 7.46 (d, *J* = 8.9Hz, 4H arom.), 7.55 (d, *J* = 8.6Hz, 4H arom.), 7.66 (d, *J* = 15.9Hz, 2H olef.). **¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 124.88 (C4' 4''), 125.80 (C2, C4), 129.73 (C2' 2'', C6' 6''), 132.25 (C3' 3'', C5' 5''), 133.64 (C1' 1''), 142.12 (C1, C5), 188.29 (C3).

²²³Tully, W.; Main, L.; Nicholson, B. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633, 162-172

II.5.1.6. Intent de preparació de 4,4'-diiododibenzilidenacetona, dba-I, **28, per la ruta convencional**


A una mescla de 4-iodobenzaldehid, **27** (0.993 g, 4.28 mmol) i acetona (0.184 g, 3.17 mmol) en etanol 96% v/v (10 mL) s'addiciona gota a gota, sota agitació, una dissolució aquosa d'hidròxid sòdic 2.6 M (5 mL, 11.5 mmol). La mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant 12 hores. Es neutralitza amb àcid acètic glacial i el cru es reparteix entre aigua i diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid groc que conté **28** junt amb impureses no identificades. Es recristalitza en acetat d'etil però no s'obté el producte completament pur. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.05 (d, J= 15.9 Hz, 2H olef.), 7.33 (d, J= 8.4 Hz, 4H arom.), 7.65 (d, J= 16.1 Hz, 2H olef.), 7.75 (d, J= 8.6 Hz, 4H arom.).

II.5.1.7. Intent de perfluoroalquilació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, **31**


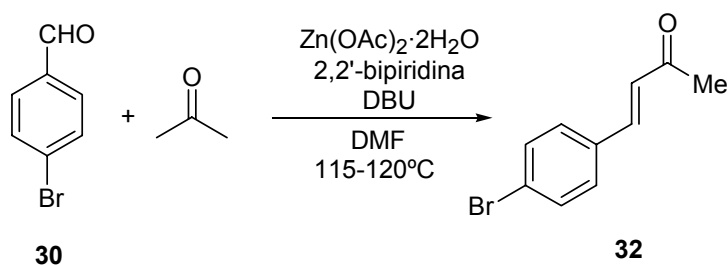
S'afegeix coure prèviament activat[†] (1.089 g, 17.14 mmol) a una dissolució de dba-Br, **31** (1.078 g, 2.75 mmol) en DMF (10 mL) sota agitació, purgant amb nitrogen i escalfant a 130°C. Al cap d'uns 20 min. s'afegeix lentament iodur de perfluorooctil (4.325 g, 7.94 mmol) i al cap de 20 h. es deixa refredar fins a temperatura ambient. S'afegeix éter dietílic i aigua a la suspensió i s'agita durant 30 min. El sòlid es filtra, es renta amb éter dietílic i la fase aquosa s'extreu amb éter dietílic. Es combinen totes les

[†] Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* 5th Ed. Longman: Singapore, 1989, p.426.

fases d' éter i es renten successivament amb una solució aquosa diluïda de bisulfít sòdic, amb una solució aquosa d'amoníac al 10%, i amb aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid obtingut es reparteix entre diclorometà i FC-77. De la fase orgànica s'evapora el dissolvent i després de rentar el residu amb ciclohexà obtenim un sòlid marró (0.164 g), no identificat.

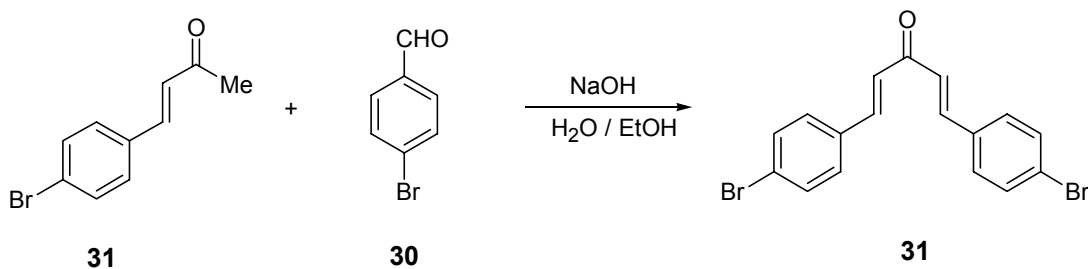
II.5.1.8. Preparació de 4,4'-dibromodibenzilidenacetona, dba-Br, **31** per la ruta alternativa (VIA C).

II.5.1.8.1. 4-Bromobenzilidenacetona, **32**

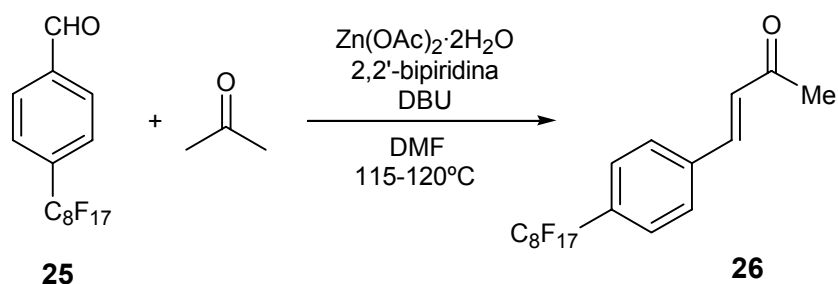


Una mescla de 4-bromobenzaldehyd, **30** (1.108 g, 6 mmol), acetona (12.456 g, 215 mmol), acetat de zinc(II) dihidratat (2.22 g, 1.7 mmol), 2,2'-bipiridina (1.477 g, 1.6 mmol) i DBU (1.4 mL, 1.018 g/mL, 9.4 mmol) en DMF (100 mL) s'escalfa a 120°C sota agitació durant 18 h. El cru es reparteix entre àcid clorhídric diluït i acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu negre es purifica amb carbó actiu bullint en acetonitril, obtenint-se **32** en forma de sòlid marró (1.29 g, 5.73 mmol, 96% rdt). **C₁₀H₉BrO**. **Mm**: 225 g/mol; **Pf**: 80-81°C (Lit.²²⁴:83-84°C). **IR (neat) v (cm⁻¹)**: 2930, 1655, 1622, 1582, 1485, 1256, 975, 803. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 2.37 (s, 3H, Me), 6.69 (d, *J*= 16.3 Hz, 1H olef.), 7.40 (d, *J*= 8.6 Hz, 2H arom), 7.44 (d, *J*= 16.1 Hz, 1H olef.), 7.53 (d, *J*= 8.6Hz, 2H arom). **¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃) δ(ppm)**: 27.67 (C1), 124.77 (C4'), 127.57 (C2', C6'), 129.58 (C3', C5'), 132.22 (C3), 133.38 (C1'), 141.89 (C4), 198.00 (C2).

²²⁴ Lutz, R.E.; Martin, T.A.; Codington, J.F.; Amacker, T.M.; Allison, R.K.; Rowlett jr, R.J.; Smith, J.D.; Wilson III, J.W. *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 982.

II.5.1.8.2. 4,4'-Dibromodibenzilidenacetona, **31**

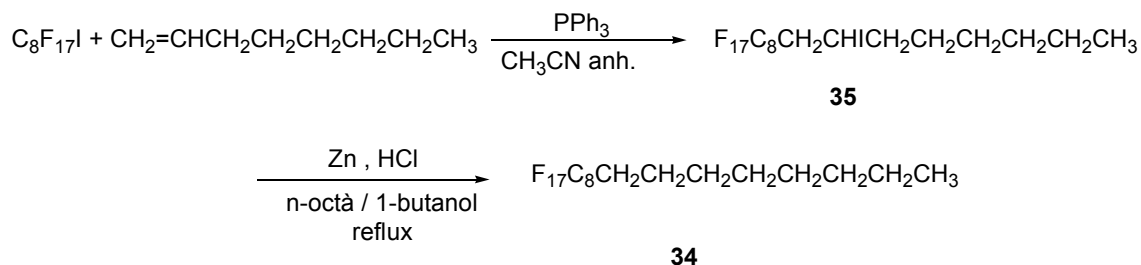
A una dissolució d'hidròxid sòdic (272 mg, 6.8 mmol) en aigua i etanol 96% (2 mL/ 2 mL) s'addiciona sota agitació, en dues porcions en un interval de 15 min., una solució de 4-bromobenzilidenacetona, **31** (341 mg, 1.52 mmol) i 4-bromobenzaldehyd **30** (431 mg, 2.33 mmol) en etanol 96% (5 mL). La mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant 7 hores i després es reparteix entre aigua i cloroform. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint **31** en forma de sòlid groc (193 mg, 0.5 mmol, 33% rdt). **Descrit a la pàgina 179.**

II.5.1.9. Intent de preparació de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenzilidenacetona, dba- R_F , **20** per la ruta alternativa (VIA C)II.5.1.9.1. 4-Perfluorooctilbenzilidenacetona, **26**

Una mescla de 4-perfluorooctilbenzaldehyd, **22** (0.510 g, 0.93 mmol), acetona (2.400 g, 41 mmol), acetat de zinc(II) dihidratat (0.437 g, 1.99 mmol), 2,2'-bipiridina (0.259 g, 1.66 mmol), DBU (0.22 mL, 1.018 g/mL, 1.42 mmol) i DMF (70 mL) s'escalfa a 120°C sota agitació durant 9 h. El cru es reparteix entre àcid clorhídric diluït i acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se **23** en forma de sòlid (0.487 g, 0.86 mmol, 89% rdt). **Fm:** C₁₈H₉F₁₇O; **Mm:** 564 g/mol; **Pf:** 69-70°C; **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 2961, 1688,

1613, 1369, 1297, 1196, 1145, 1114, 943, 650; $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.40 (s, 3H, Me), 6.78 (d, $J= 16.1$ Hz, 1H olef.), 7.52 (d, $J= 16.3$ Hz, 1H olef), 7.61 (d, $J= 8.6$ Hz, 2H arom.), 7.66 (d, $J= 8.0$ Hz, 2H arom).

I.5.1.10. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluorohexadecà, **34**



II.5.1.10.1. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexadecà, **35**

A una solució de trifenilfosfina (0.2212 g, 0.8 mmol) en acetonitril anhidre (4 mL) agitada i sota atmosfera d'argó s'addiciona 1-octè (5.4 mL, 0.7149 g/mL, 35 mmol) i iodur de perfluorooctil (7.679 g, 14 mmol) i es deixa a temperatura ambient sota agitació durant 65 hores. S'evapora el dissolvent i l'excés de 1-octè. S'obté un líquid en el que precipita un sòlid blanc (trifenilfosfina i òxid de trifenilfosfina). Es filtra el sòlid i es renta varies vegades amb perfluorohexà. S'evapora el dissolvent perfluorat i el líquid obtingut es destil·la a pressió reduïda, obtenint **34** (7.67 g, 12 mmol, 83% rdt). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_{17}\text{I}$. **Mm**: 658 g/mol. **Pe**: 97-98°C/ 0.52 mbar (Lit.²²⁵ : 125°C/ 0.69 mbar). **IR** (neat) ν (cm^{-1}): 2947, 2933, 2860, 1461, 1243, 1204, 1152. $^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) δ (ppm): 0.89 (t, $J= 6.8$ Hz, 3H), 1.30-1.60 (m, 8H), 1.75-1.86 (m, 2H), 2.65-3.00 (m, 2H, CH_2-CF_2), 4.28-4.39 (m, 1H, CHI). $^{13}\text{C-RMN}$ (62.5MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) δ (ppm): 13.8, 20.6, 28.3, 29.6, 31.7, 40.5, 42.0 (t, $J=21$ Hz, $\text{CH}_2-\text{C}_8\text{F}_{17}$), 106.1-124.7 (12 bandes dissolvent + C_8F_{17} amagat).

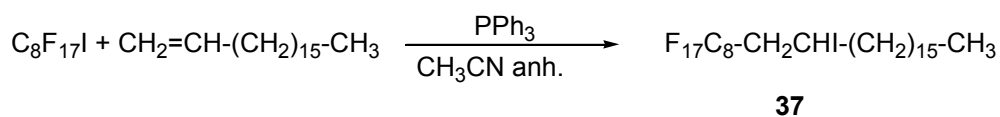
II.5.1.10.2. Preparació de **34** a partir de **35**

A una mescla de **34** (7.37 g, 11 mmol), n-octà (40 mL) i 1-butanol (40 mL) es bombolleja HCl gas (generat addicionant gota a gota àcid sulfúric a clorur amònic mullat amb àcid clorhídric) durant 15 minuts. A continuació se li afegeix Zn en pols (8.940 g, 137 mmol) en petites porcions durant 30 minuts i es deixa a reflux durant 3

²²⁵ Lumbierres, M.; Moreno, M.; Vallibera, A. *Tetrahedron* **2002** 58, 4061-4065.

hores. El cru de reacció es renta amb aigua (10 mL) i la fase orgànica es destil·la a pressió reduïda. En unes primeres fraccions destil·la els dissolvents i el producte impurificat. La destil·lació es para i el residu s'extreu amb perfluorooctà. Després d'evaporar el dissolvent perfluorat s'obté **34** en forma de sòlid viscos (1.558 g, 2.9 mmol, 26% rdt). **C₁₆H₁₇F₁₇**. **Mm**: 532 g/mol. **Pf**: 25-29°C (Lit²²⁶: 27°C) (Lit²²⁷: 95-97/1.5 mm Hg). **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 0.89 (s(a), 3H), 1.30 (s(a), 10H), 1.7-2.1 (m, 4H).

II.5.1.11. Preparació de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-iodohexacosà, **37**



A una solució de trifenilfosfina (0.218 g, 0.8 mmol) en acetonitril anhidre (2 mL) agitada i sota atmosfera d'argó s'addiciona 1-octadecè (9 mL, 0.789 g/mL, 35 mmol) i iodur de perfluorooctil (7.74 g, 14 mmol). Al cap de 8 dies a temperatura ambient s'evapora el dissolvent i l'excés de 1-octadecè. S'obté un residu que es digereix amb perfluorooctà i a l'evaporar el dissolvent s'obté un sòlid viscos groc-blanc **37** (2.34 g, 2.3 mmol, 21% rdt). **C₂₆H₃₆F₁₇I**. **Mm**: 797.9 g/mol. **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 2918, 2850, 1198, 1147, 1148. **¹H-RMN (250MHz, CDCl₃+CCl₂F-CClF₂) δ (ppm)**: 0.88 (t, *J*= 6.7 Hz, 3H), 1.26 (s(a), 28H), 1.74-1.86 (m, 2H), 2.65-2.95 (m, 2H), 4.28-4.39 (m, 2H).

²²⁶ Rabolt, J. F.; Russel, T. P.; Twieg, R. J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2786-2794.

²²⁷ Unemoto, T.; Gotoh, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 439-445.

II.5.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.5.2.1. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) amb isopropanol com a reductor

II.5.2.1.1. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorocetil)anilina, **17**

II.5.2.1.1.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (Exp. 2, Taules 7 i 8, Figures 18 i 23c)

Una barreja de clorur de pal·ladi (101 mg, 0.568 mmol) i clorur sòdic (33.4 mg, 0.571 mmol) en metanol (6 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (6 mL), 2,4,6-tris(perfluorocetil)anilina, **17** (495 mg, 0.367 mmol) i s'escalfa a 60°C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (566 mg, 4.16 mmol) i es deixa refredar durant 3 hores. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb isopropanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (472 mg, 65% rdt). **Dp:** 74-76°C. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 3581 (N-H), 3483 (N-H), 1647, 1495, 1327, 1196 (C-F), 1141 (C-F), 974, 705, 664. **¹H-RMN (250MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm):** 5.39 (s, 2H, NH₂), 7.83 (s, 2H arom). **Anàlisi elemental:** 26.56/ 26.57 %C, 0.20/ 0.23 %H, 0.90/ 0.90 %N, 8.35% Pd; 71.50% F (calculat a partir de %C); Suma: 107.5%. **TEM:** 26 ± 7 nm (C₈F₁₇Br, diàmetre mesurat de 28 partícules); **Àtoms per partícula:** 6.2 × 10⁵. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 22.6 (1971), 11.0 (1113), 5.41 (2178), 5.09 (6524), 4.83 (2988), 4.61 (1911), 2.25 (2811), 1.95 (1037), 1.38 (543), 1.17 (545), 1.12 (242) (estabilitzant + fcc Pd).

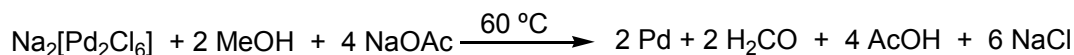
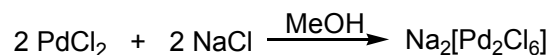
II.5.2.1.1.2. Reducció amb isopropanol (Exp. 1, Taules 7 i 8, Figura 17)

Una barreja de clorur de pal·ladi (180 mg, 1.02 mmol) i clorur sòdic (59.6 mg, 1.02 mmol) en isopropanol (10 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més isopropanol (10 mL), 2,4,6-tris(perfluorocetil)anilina, **17** (888 mg, 0.659 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (1.03 g, 7.55 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb isopropanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (695 mg, 74% rdt). **Dp:** 72-74°C. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 3583 (N-H), 3486 (N-H), 1648, 1589, 1497, 1196 (C-F), 1146 (C-F), 971, 704, 660. **¹H-RMN (250MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm):** 5.37 ppm (s, 2H, NH₂), 7.81

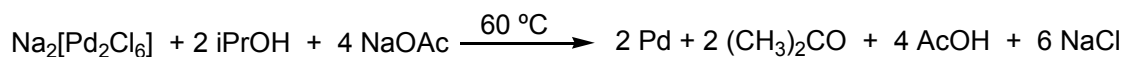
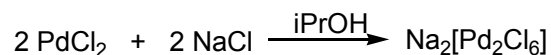
ppm (s, 2H arom). **Anàlisi elemental:** 24.9/ 25.16 %C, 0.21/ 0.41 %H, 0.87/ 0.73 %N, 9.72% Pd; 67.40% F (calculat a partir de %C); suma: 103.03%; **TEM:** 11.9 ± 5.4 nm (C₈F₁₇Br, diàmetre mesurat de 99 partícules). **Àtoms per partícula:** 5.4 × 10⁴. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 21.9 (2021), 11.0 (1400), 5.36 (1515), 5.06 (4122), 4.87 (1798), 4.80 (1238), 2.24 (6936), 1.95 (2334), 1.37 (1350), 1.17 (1199), 1.12 (485) (estabilitzant + fcc Pd).

II.5.2.1.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18

II.5.2.1.2.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (Exp. 4, Taules 7 i 8, Figures 20, 23a i 24)



Una barreja de clorur de pal·ladi (179 mg, 1.01 mmol) i clorur sòdic (59.1 mg, 1.01 mmol) en metanol (10 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (10 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, 18 (602 mg, 0.658 mmol) i s'escalfa la mescla a 60 °C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (1.03 g, 7.5 mmol) i es deixa refredar durant 3 hores. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament obtenint un sòlid gris-fosc (586 mg, 78% rdt respecte Pd). **Dp:** 104-105°C. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 1416, 1370, 1300, 1193, 1144, 1112, 1095, 948, 852, 656. **¹H-RMN (250MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm):** 7.80 (s, 4Harom). **¹⁹F-RMN (235.2 MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm):** -132.0 (s(a), 4F), -128.5 (s(a), 4F), -127.8 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.2 (t, J= 14Hz, 4F), -86.9 (t, J= 10Hz, 6F). **Anàlisi elemental:** 32.57/ 32.29 %C, 0.25/ 0.29 %H, inf. 0.5% Cl, 14.23% Pd; 79.36% F (calculat a partir de %C); suma: 126.3%. **TEM:** 25 ± 7 nm (C₈F₁₇Br, diàmetre mesurat de 108 partícules). **Àtoms per partícula:** 5.5 × 10⁵. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 13.26 (2368), 6.60 (591), 4.94 (2368), 4.77 (2368), 2.25 (6528), 1.94 (1126), 1.38 (663), 1.17 (639), 1.12 (264) (estabilitzant + fcc Pd). Repetició del TEM al cap d'un mes d'haver tingut el sòlid en solució: 29 ± 6 nm (C₈F₁₇Br, mesurat de 45 partícules) però són cristalls.

II.5.2.1.2.2. Reducció amb isopropanol (Exp. 3, Taules 7 i 8, Figures 19 i 25)

Una barreja de clorur de pal·ladi (180 mg, 1.01 mmol) i clorur sòdic (59.2 mg, 1.01 mmol) en isopropanol (10 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més isopropanol (10 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **19** (600 mg, 0.657 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (1.074 g, 7.85 mmol) i es deixa refredar durant 3 hores. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb isopropanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (513 mg, 59% rdt). **Dp:** 104-105°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1416, 1369, 1194 (C-F), 1144 (C-F), 1112, 1095, 947, 852, 657. **^1H -RMN (250 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 7.81 (s, 4H arom). **^{19}F -RMN (235.2 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** -132.0 (s(a), 4F), -128.5 (s(a), 4F), -127.8 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.1 (t, $J = 14\text{Hz}$, 4F), -86.8 (t, $J = 10\text{Hz}$, 6F). **Anàlisi elemental:** (mostra heterogènia) 28/ 30 %C, 0.6/ 0.6 %H, 1.5% Cl, 12.42% Pd; 70.7% F (calculat a partir de %C); suma: 113 %. **TEM:** 4.4 ± 1.0 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 204 partícules). **Àtoms per partícula:** 3.0×10^3 . **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 13.22 (2724), 7.74 (495), 6.59 (737), 4.97 (2368), 4.77 (7406), 2.81 (979), 2.25 (5069), 1.95 (1711), 1.38 (888), 1.17 (841), 1.12 (643) (estabilitzant + fcc Pd).

II.5.2.1.3. Preparació de nanopartícules de pal·ladi (0) estabilitzades per 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23, 24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19**II.5.2.1.3.1. Mètode estàndard de reducció amb metanol (Exp. 6, Taules 7 i 8, Figura 22)**

Una barreja de clorur de pal·ladi (102 mg, 0.577 mmol) i clorur sòdic (33.2 mg, 0.567 mmol) en metanol (6 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (6 mL), F21C6F21, **19** (422 mg, 0.376 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (582 mg, 4.28 mmol) i es deixa refredar durant 3 hores. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament, obtenint un

sòlid gris-fosc (408 mg, 67% rdt). **Dp:** 112-115°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 2950, 1139, 1196 (C-F), 1140 (C-F), 1053, 878, 754. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 1.44-1.61 (m, 4H), 1.70-1.89 (m, 4H), 2.01-2.36 (m, 4H). **Anàlisi elemental:** 27.39/37.50 %C, 0.78/ 0.68 %H, 10.04% Pd; 70.20% F (calculat a partir de %C); Suma: 108.41%. **TEM:** 33 ± 2 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 141 partícules). **Àtoms per partícula:** 1.6×10^6 . **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 24.7 (1232), 12.3 (2687), 6.05 (603), 5.33 (868), 4.81 (4873), 4.65 (3160), 2.25 (3711), 1.95 (1221), 1.38 (709), 1.17 (691), 1.12 (319) (estabilitzant + fcc Pd).

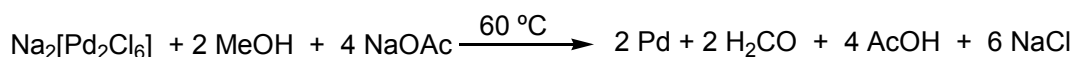
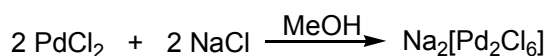
II.4.2.1.3.2. Reducció amb isopropanol (Exp. 5, Taules 7 i 8, Figures 21 i 23b)

Una barreja de clorur de pal·ladi (175 mg, 0.987 mmol) i clorur sòdic (57.7 mg, 0.986 mmol) en isopropanol (10 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més isopropanol (10 mL), F21C6F21, **19** (719 mg, 0.641 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (1 g, 7.35 mmol) i es deixa refredar durant 3 hores. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb isopropanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (695 mg, 68% rdt). **Dp:** 115-116°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 2951, 1200 (C-F), 1149 (C-F), 878, 642. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 1.46-1.52 (m, 4H), 1.64-1.74 (m, 4H), 2.00-2.21 (m, 4H). **$^{19}\text{F-RMN}$ (235.2 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** -132.0 (s(a), 4F), -128.5 (s(a), 4F), -127.8 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.2 (t, $J=14\text{Hz}$, 4F), -86.9 (t, $J=10\text{Hz}$, 6F). **Anàlisi elemental:** 27.37/ 27.61 %C, 0.91/ 0.88 %H, 10.34 %Pd; 70.31 %F (calculat a partir de %C); suma: 109.04%. **TEM:** 5 ± 2 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 182 partícules). **Àtoms per partícula:** 4.4×10^3 . **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 24.8 (1205), 12.2 (3298), 6.06 (679), 5.32 (894), 4.83 (6192), 4.62 (2930), 2.24 (4772), 1.95 (1585), 1.37 (876), 1.17 (846), 1.12 (343) (estabilitzant + fcc Pd).

II.5.2.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0). Estudis sobre el mètode estàndard (metanol com a reductor)

II.5.2.2.1. Estudi de l'efecte de diferents paràmetres en la preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**

II.5.2.2.1.1. Efecte de la quantitat de clorur de sodi (Exp. 1, Taules 9 i 10, Figura 26)



Una barreja de clorur de pal·ladi (90.0 mg, 0.507 mmol) i clorur sòdic (44.4 mg, 0.759 mmol) en metanol (5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (5 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (297 mg, 0.325 mmol) i s'escalfa a 60°C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (0.478 mg, 3.45 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (268 mg). **Dp:** 103-104°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1415, 1367, 1189 (C-F), 1142 (C-F), 1103, 947, 850, 655. **^1H -RMN (250 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 7.78 (s, 4H arom). **^{19}F -RMN (235.2 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** -131.9 (s(a), 4F), -128.4 (s(a), 4F), -127.5 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.1 (t, $J= 15\text{Hz}$, 4F), -86.7 (t, $J= 10\text{Hz}$, 6F). **HRTEM:** 11.8 ± 1.9 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 124 partícules). **Àtoms de metall per partícula:** 5.8×10^4 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Pd: 2.36, 2.03, 1.44, 1.22.

II.5.2.2.1.2. Efecte de la quantitat d' acetat de sodi (Exp. 2, Taules 9 i 10, Figura 27)

Una barreja de clorur de pal·ladi (90.0 mg, 0.507 mmol) i clorur sòdic (29.2 mg, 0.500 mmol) en metanol (5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (5 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (297 mg, 0.325 mmol) i s'escalfa a 60°C durant 24 hores. S'addiciona acetat sòdic (1.22 g, 8.98 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (271 mg). **Dp:** 103-104°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1414, 1367, 1298, 1189 (C-F), 1142 (C-F), 945, 655. **^1H -RMN (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 7.82 (s, 4H arom). **^{19}F -RMN (235.2 MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** -132.0 (s(a), 4F), -128.4 (s(a), 4F), -127.4 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.2 (t, $J= 14\text{Hz}$, 4F), -87.0 (t, $J= 11\text{Hz}$, 6F). **HRTEM:** 11.9 ± 1.7 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 40 partícules). **Àtoms de metall per partícula:** 5.9×10^4 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Pd: 2.36, 1.99, 1.42, 1.20.

II.5.2.2.1.3. Efecte del temps de reacció (15 min) (Exp. 3, Taules 9 i 10, Figures 28 i 30)

Una barreja de clorur de pal·ladi (90.0 mg, 0.507 mmol) i clorur sòdic (29.5 mg, 0.500 mmol) en metanol (5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (5 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (297 mg, 0.325 mmol) i s'escalfa a 60°C durant 15 minuts. S'addiciona acetat sòdic (0.476 g, 3.50 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (265 mg). **Dp**: 102-103°C. **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 1415, 1367, 1299, 1190 (C-F), 1142 (C-F), 946, 655. **¹H-RMN (250MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm)**: 7.82 (s, 4H arom). **¹⁹F-RMN (235.2 MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm)**: -132.0 (s(a), 4F), -128.4 (s(a), 4F), -127.4 (s(a), 12F), -126.8 (s(a), 4F), -117.1 (s(a), 4F), -87.1 (t, J= 10Hz, 6F). **HRTEM**: 16.2 ± 1.9 nm (C₈F₁₇Br, diàmetre mesurat de 24 partícules). **Àtoms de metall per partícula**: 1.5 x 10⁵. **ED (200 kV) d (Å)**: fcc Pd: 2.36, 1.99, 1.42, 1.20.

II.5.2.2.1.4. Efecte del temps de reacció (3 hores) (Exp. 4, Taules 9 i 10, Figura 29)

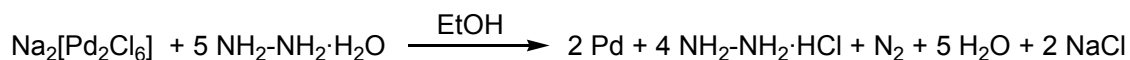
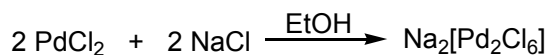
Una barreja de clorur de pal·ladi (90.1 mg, 0.507 mmol) i clorur sòdic (29.7 mg, 0.500 mmol) en metanol (5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (5 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (297 mg, 0.325 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 3 hores. S'addiciona acetat sòdic (0.476 g, 3.50 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-fosc (304 mg). **Dp**: 102-103°C. **IR (neat) ν (cm⁻¹)**: 1414, 1367, 1298, 1189 (C-F), 1142 (C-F), 945, 655. **¹H-RMN (250MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm)**: 7.82 (s, 4H arom). **¹⁹F-RMN (235.2 MHz, CFCl₂-CClF₂ + CDCl₃) δ (ppm)**: -132.0 (s(a), 4F), -128.4 (s(a), 4F), -127.4 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.2 (t, J=15 Hz, 4F), -86.9 (t, J= 10Hz, 6F). **HRTEM**: 11.1 ± 4.1 nm (C₈F₁₇Br, diàmetre mesurat de 104 partícules). **Àtoms de metall per partícula**: 4.8 x 10⁴. **ED (200 kV) d (Å)**: fcc Pd: 2.32, 1.99, 1.42, 1.22.

II.4.2.2.2. Estudi del paper de l'acetat de sodi: Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0) estabilitzades per 4-perfluorooctilbenzilidenacetona **26**

Una barreja de clorur de pal·ladi (90.8 mg, 0.512 mmol) i clorur sòdic (34 mg, 0.581 mmol) en metanol (5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més metanol (5 mL), 4-

perfluorooctilbenzilidènaacetona, **26** (289 mg, 0.512 mmol) i s'escalfa a 60 °C durant 3 hores. S'addiciona acetat sòdic (1.22 g, 8.98 mmol) i es deixa refredar durant 1 hora. Es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb metanol, aigua i acetona successivament obtenint un sòlid negre (58 mg). **Dp**: no descomposen per sota de 250°C. **IR (neat) ν (cm^{-1})**: bandes molt febles. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm)**: bandes molt febles. **HRTEM** de la suspensió metanòlica abans d'afegir l'acetat de sodi: nanopartícules de 3.2 ± 0.6 nm entre agregacions de materia (MeOH, diàmetre mesurat de 272 partícules) (Exp. 1, Taula 11, Figura 31); del sòlid negre precipitat i rentat: nanopartícules agregades de 4.3 ± 1.2 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 188 partícules) (Exp. 2, Taula 11, Figura 32). **Àtoms de metall per partícula**: 1.2×10^3 (abans de l'addició d'acetat sòdic); 2.9×10^3 (després de l'addició d'acetat sòdic). **ED (200 kV) d (Å)**: fcc Pd: 2.32, 2.00, 1.43, 1.20 (abans de l'addició d'acetat sòdic); 2.29, 1.99, 1.40, 1.20 (després de l'addició d'acetat sòdic).

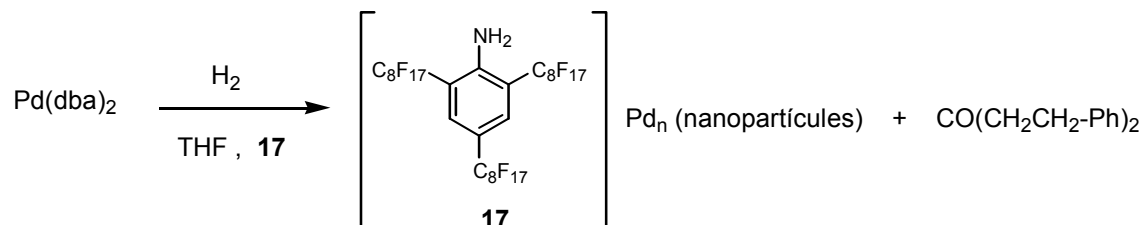
II.5.2.3. Intent de preparació de nanopartícules de pal·ladi(0), estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**, amb hidrazina com a reductor



Una barreja de clorur de pal·ladi (45 mg, 0.254 mmol) i clorur sòdic (15 mg, 0.250 mmol) en etanol (2.5 mL) s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Tot seguit es filtra la solució a través de llana de vidre, s'afegeix més etanol (0,6 mL), 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (147 mg, 0.161 mmol) suspès en etanol (5 mL) i es deixa agitant una estona. S'afegeix gota a gota una solució d'hidrat d'hidrazina (157 μL , 1.032g/mL, 3,24 mmol) en etanol (5 mL). Després de deixar tot una nit la mescla de reacció a temperatura ambient es centrifuga el sòlid precipitat i es renta amb etanol, aigua i acetona successivament, obtenint un sòlid gris-clar (115 mg). **Dp**: 103-104°C. **IR i ^1H , $^{19}\text{F-RMN}$** idèntics a **18**. **TEM**: agregats grans ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$).

II.5.2.4. Preparació de nanopartícules de pal·ladi(0), estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17**, a través de l'aproximació organometàlica

II.5.2.4.1. Mètode estàndard



Dins d'una ampolla de Fischer-Porter es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (270 mg, 0.2 mmol) en THF (40 mL) requerint un bany d'aigua calenta. S'afegeix Pd(dba)₂ (115 mg, 0.2 mmol) i l'ampolla es pressuritza sota 3 bar d'hidrogen i es deixa en agitació a temperatura ambient. Al cap de 20 hores, de la solució violeta inicial ha precipitat un sòlid negre i la solució queda incolora. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen el sòlid es centrifuga i es renta amb pentà fins eliminar l'excés d'estabilitzant. Un cop sec s'obtenen 18 mg d'un sòlid negre sense cap banda orgànica en l'espectre de IR.

II.5.2.4.2. Efecte del temps de reacció

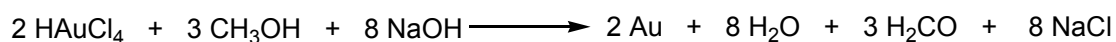
S'introdueix Pd(dba)₂ (115 mg, 0.2 mmol) dins d'una ampolla de Fischer-Porter i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (270 mg, 0.2 mmol) en THF anhidre (40 mL) requerint un bany d'aigua calenta. La solució taronja resultant es transfereix, sota atmosfera inert, dins l'ampolla i es pressuritza sota 3 bar d'hidrogen deixant-la en agitació a temperatura ambient. Al cap de 6 hores s'obté una suspensió negra més o menys homogènia. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen la mescla es centrifuga i es renta el sòlid amb pentà fins eliminar l'excés de **17**. Un cop sec s'obtenen 136.3 mg d'un sòlid negre. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 3530 (N-H), 3484 (N-H), 1647, 1496, 1327, 1194 (C-F), 1141 (C-F), 975. **¹H-RMN (250MHz, CFCI₂-CCIF₂ + CDCI₃) δ (ppm):** 5.38 (s, 2H, NH₂), 7.81 (s, 2H arom). **HRTEM** de la suspensió inicial de THF: agregats esponjiformes d'uns 30 nm de diàmetre constituïts per nanopartícules de 6.0 ± 1.0 nm (diàmetre mesurat de 105 partícules)

II.5.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.5.3.1. Preparació de nanopartícules d'or(0) amb metanol en medi bàsic com a reductor

II.5.3.1.1. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17**

II.5.3.1.1.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (Exp. 2, Taules 17 i 18, Figura 44)



A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (49.1 mg, 0.125 mmol) i 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (189.2 mg, 0.140 mmol) en metanol (18 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (8 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.75 M (2 mL, 60.9 mg, 1.515 mmol). La mescla es deixa a temperatura ambient durant 15 h. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre-vermell (68.3 mg, 16% rdt). **Dp**: 55-56°C. **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: 3486, 1652, 1328, 1209 (C-F), 1147 (C-F), 705, 668, 559. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm)**: 5.35 (s, 2H), 7.76 (s, 2H). **$^{19}\text{F-NMR}$ (235.2 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm)**: -127.05 (s(a), 6F), -122.19 a -123.53 (m, 30F), -111.81 (t, $J= 15$ Hz, 2F), -109.12 (t, $J= 15$ Hz, 4F), -81.87 (s(a), 9F). **UV-Vis ($\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) λ** : 242, 302, 569 nm. **Anàlisi elemental** : 24.31/ 24.22 %C; 0.30/ 0.30 %H; 1.04/ 0.98 %N; inf. 3% Cl; 5.83% Au. 65.35% F (calculat a partir de %C). Suma total: 96.75%. **TEM**: 25 ± 7 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, mesurat el diàmetre de 315 partícules). **Àtoms per partícula**: 4.8×10^5 .

II.5.3.1.1.2. Excés d'estabilitzant (Exp. 1, Taules 17 i 18, Figura 43)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (42.6 mg, 0.108 mmol) i 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (202 mg, 0.150 mmol) en metanol (6 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (8 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.75 M (2 mL, 60.6 mg, 1.5 mmol). La mescla es deixa a temperatura ambient durant 17h. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre (29.1 mg). **Dp**: 69-70°C. **IR (neat) ν (cm^{-1})**: 3582 (N-H), 3486 (N-H), 1648, 1497, 1339, 1194 (C-F), 1146 (C-F), 894, 705, 621. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm)**: 5.36 (s,

2H NH₂), 7.77 (s, 2H arom). **¹⁹F-NMR (235.2 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CCIF₂) δ (ppm):** mala qualitat -126.64 (s(a)), -123.15 (s(a)), -122.05 (s(a)), -111.42 (t, J= 13 Hz), -108.72 (t, J=14 Hz) -81.53 (s(a)). **UV-Vis (CFCI₂-CCIF₂) λ (nm) :** 255, 309, 560. **TEM:** 13 ± 5 nm (C₈F₁₇Br, mesurat el diàmetre de 488 partícules). **Àtoms per partícula:** 4.8 x10⁵. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 24.8 (1205), 12.2 (3298), 6.06 (679), 5.32 (894), 4.83 (6192), 4.62 (2930), 2.24 (4772), 1.95 (1585), 1.37 (876), 1.17 (846), 1.12 (343) (estabilitzant + fcc Au).

II.5.3.1.2. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**

II.5.3.1.2.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (Exp. 5, Taules 17 i 18, Figura 46)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (58.3 mg, 0.148 mmol) i 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (125.5 mg, 0.138 mmol) en metanol (8 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (10 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.5 M (2 mL, 39.8 mg, 0.995 mmol). La mescla es deixa a temperatura ambient durant 15 h. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre-vermell (33.8 mg, 4% rdt). **Dp:** 101-102°C. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 1417, 1371, 1300, 1199 (C-F), 1146 (C-F), 659. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CCIF₂) δ (ppm):** 7.8 (s, 4H arom). **¹⁹F-RMN (235.2 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CCIF₂) δ (ppm):** -132.03 (s(a), 4F), -128.58 (s(a), 4F), -127.53 (s(a), 12F), -127.03 (s(a), 4F), -117.13 (t, J= 15 Hz, 4F), -86.77 (t, J= 12 Hz, 6F). **UV-Vis (CFCI₂-CCIF₂) λ (nm):** 264, 270, 593. **Anàlisi elemental:** 27.26/ 26.30/ 23.94 %C; 0.35/ 0.30/ 0.27 %H; inf. 3% Cl; 3.05% Au. 63.1% F (calculat a partir de %C). Suma total: 92.29%. **TEM:** 40 ± 13 nm (CFCI₂-CCIF₂, mesurat el diàmetre de 35 partícules). **Àtoms per partícula:** 2.0 x 10⁶. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 13.26 (1948), 6.61 (586), 4.98 (3986), 4.79 (2314), 2.36 (894), 2.05 (398), 1.44 (255), 1.23 (198), 1.18 (147) (estabilitzant + fcc Au).

II.5.3.1.2.2. Excés d'estabilitzant (Exp. 4, Taules 17 i 18, Figura 45)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (81.0 mg, 0.206 mmol) i 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (278 mg, 0.304 mmol) en metanol (8 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (12 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.75 M (2 mL, 60.0 mg, 1.5 mmol). La mescla es deixa a temperatura ambient durant 17h. El precipitat format es centrifuga i es renta

amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre-gris (60.1 mg). **Dp:** no fonen per sota de 150°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1369, 1299, 1194 (C-F), 1144 (C-F), 947, 657. **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, CDCl_3 + $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm):** 7.79 (s, 4H). **$^{19}\text{F-NMR}$ (235.2 MHz, CDCl_3 + $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm):** -126.66(s(a), 4F), -123.01 (s(a), 4F), -122.26 (s(a), 12F), -121.53 (s(a), 4F), -111.81 (t, J = 14 Hz, 4F), -81.53 (t, J =11 Hz, 6F). **UV-Vis ($\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) λ (nm):** 264, 271, 1061. **TEM:** 14 ± 9 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, mesurat el diàmetre de 89 partícules).

II.5.3.1.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per F21C6F21: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19

II.5.3.1.3.1. Relació metall/estabilitzant equimolar (Exp. 7, Taules 17 i 18, Figura 48)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (50.1 mg, 0.127 mmol) i F21C6F21, **19** (143.2 mg, 0.128 mmol) en metanol (18 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (10 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.6 M (2 mL, 50.0 mg, 1.25 mmol). La mescla es deixa a temperatura ambient durant 15 h. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre-vermell (68.9 mg, 31% rdt). **Dp:** : 115-116°C. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2937, 1218 (C-F), 1151 (C-F), 638, 552, 527. **$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3 + $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm):** 1.5 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 2.0-2.2 (m, 2H). **$^{19}\text{F-RMN}$ (235.2 MHz, CDCl_3 + $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) δ (ppm):** -127.00 (s(a), 2F), -124.35 (s(a), 2F), -123.55 (s(a), 2F); -115.21 (s(a), 10F), -81.77 (t, J = 12 Hz, 3F). **UV-Vis ($\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$) λ :** 278, 564 nm. **Anàlisi Elemental:** 24.19/ 24.08 % C; 0.82/ 0.72% H; inf. 3% Cl; 11.15 % Au. 61.28 % F (calculat a partir de %C). Suma total: 97.33 %. **TEM:** 38 ± 11 nm ($\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$, mesurat el diàmetre de 90 partícules). **Àtoms per partícula:** 1.7×10^6 . **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 12.38 (2221), 6.06 (641), 5.31 (643), 4.85 (4970), 4.57 (392), 2.36 (5436), 1.44 (1139), 1.23 (1103), 1.18 (415) (estabilitzant + fcc Au).

II.5.3.1.3.2. Excés d'estabilitzant (Exp. 6, Taules 17 i 18, Figura 47)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (45 mg, 0.145 mmol) i **19** (237 mg, 0.211 mmol) en metanol (5 mL) i 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà (10 mL) se li afegeix, gota a gota, una dissolució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.27 M (5 mL, 55 mg, 1.4 mmol). La mescla es deixa a temperatura

ambient durant 6h. La solució vermella es centrifuga i el sòlid precipitat es renta amb metanol i acetona, successivament, obtenint un sòlid lila (134.6 mg, 7% rdt.). **Dp:** 117-118°C. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2950, 1206 (C-F), 1151 (C-F). **$^1\text{H-RMN}$ (250MHz, $\text{CFCl}_2\text{-CClF}_2 + \text{CDCl}_3$) δ (ppm):** 1.51-1.56 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 2.04-2.25 (m, 4H). **UV-Vis ($\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$) λ (nm):** 278, 564. **Anàlisi elemental:** 27.75/ 28.01 %C, 1.01/ 1.14 %H, 1.17% Au. Calculat: 69.77% F. Suma: 99.9%. **TEM:** 57 ± 30 nm (mesurat el diàmetre de 19 partícules, solvent $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, UAB-SM), 57 ± 27 nm (mesurat el diàmetre de 147 partícules, solvent $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, UB-SCT), 36 ± 11 nm (mesurat el diàmetre de 39 partícules, solvent $\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$, UAB-SM). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (Cnts)):** 12.44 (6575), 6.12 (1595), 5.34 (2104), 4.87 (16912), 4.61 (5576), 2.05 (972), 1.44 (493), 1.23 (451), 1.18 (252) (estabilitzant + fcc Au).

II.5.3.1.4. Preparació de nanopartícules d'or(0) estabilitzades per 1*H*,1*H*-pentadecafluorooctilamina, **44**

II.5.3.1.4.1. Relació metall/ estabilitzant equimolar (Exp. 10, Taules 17 i 18, Figura 50)

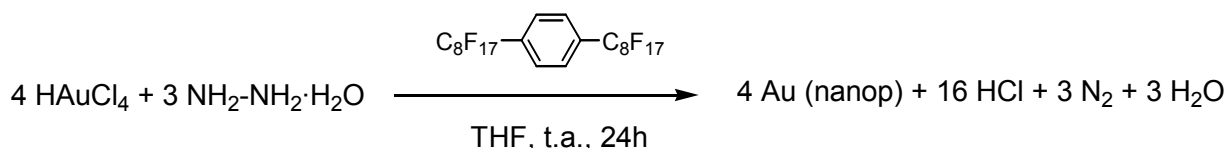
A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (101 mg, 0.256 mmol) i 1*H*,1*H*-pentadecafluorooctilamina, **44** (77 μL , 1.305 g/mL, 0.244 mmol) en metanol (23 mL) se li afegeix gota a gota una solució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.4 M (5 mL, 80mg, 2 mmol) i es deixa a temperatura ambient durant 15 hores. La solució es torna groga tèrbola. S'afegeix més hidròxid sòdic 0.4 M (5 mL, 83 mg, 2 mmol) i es deixa 24 hores sota agitació. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid lila (76 mg, 69% rdt). **Dp:** no fonen. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1163, 1198 (C-F), 1138 (C-F), 99, 697. **$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 1.45 (s, 2H). **UV-Vis ($\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$) λ (nm):** 256, 592. **Anàlisi elemental:** 13.80/ 13.66 %C, 0.36/ 0.31 %H, 1.73/ 1.74 %N, 46.04% Au; 40.76% F (calculat a partir de %C). Suma: 100.87%. **HRTEM:** 2.53 ± 0.59 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 510 partícules). **Àtoms per partícula:** 5.0×10^2 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Au: 2.35, 2.05, 1.44, 1.24, 1.18.

II.5.3.1.4.2. Excés d'estabilitzant (Exp. 9, Taules 17 i 18, Figura 49)

A una dissolució, agitada i protegida de la llum, d'àcid tetracloroàuric trihidratat (54 mg, 0.127 mmol) i 1*H*,1*H*-pentadecafluorooctilamina, **44** (0.4 mL, 1.305 g/mL, 1.31 mmol) en metanol (23 mL) se li afegeix gota a gota una solució metanòlica d'hidròxid sòdic 0.195 M (5 mL, 39 mg, 0.975 mmol) i es deixa a temperatura ambient durant 15

hores. La solució es torna groga tèrbola. S'afegeix més hidròxid sòdic 0.5 M (5 mL, 100 mg, 2.5 mmol) i es deixa 24 hores sota agitació. El precipitat format es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid lila (64 mg, 72% rdt). **Dp:** 170°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 3320, 2961, 1200 (C-F), 1141 (C-F), 1003, 700, 664. **$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 1.38 (s, 2H). **UV-Vis ($\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$) λ (nm):** 202, 264, 552. **Anàlisi elemental:** 15.35/ 15.51%C, 0.32/ 0.32 %H, 2.23/2.25 %N, 30.43% Au; 45.8% F (calculat a partir de %C); Suma: 91.99%. **HRTEM:** 3.2 ± 0.8 nm ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, diàmetre mesurat de 490 partícules). **Àtoms per partícula:** 1.0×10^3 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Au: 2.37, 2.05, 1.45, 1.24.

II.5.3.2. Preparació de nanopartícules d'or(0), estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**, amb hidrazina com a reductor (Exp. 4, Taula 19, Figura 52)



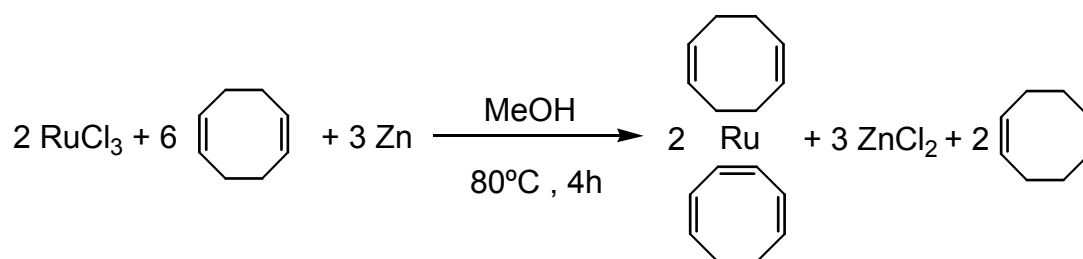
A una dissolució agitada d'àcid tetracloroàuric trihidratat (64 mg, 0.163 mmol) i 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (149.1 mg, 0.163 mmol) en THF (20 mL) s'afegeix hidrat d'hidrazina en porcions cada hora (4 x 8 μL , 1.032 g/mL, 0.63 mmol) i es deixa agitant durant una nit a temperatura ambient. El precipitat que es forma es centrifuga i es renta amb THF i acetona, successivament, obtenint un sòlid lila (52.6 mg) **Dp:** 102-103°C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 1415, 1368, 1299, 1245, 1190, 1142, 1104, 946, 850, 656. **$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 7.81 (s, 4H, aromàtics). **$^{19}\text{F-NMR}$ (235.2 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$) δ (ppm):** -132.0 (s(a), 4F), -128.5 (s(a), 4F), -127.4 (s(a), 12F), -126.9 (s(a), 4F), -117.2 (t, J=14 Hz, 4F), -86.9 (t, J= 10Hz, 6F). **HRTEM ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$):** nanopartícules esfèriques de 2.1 ± 0.5 nm (180 partícules) i Au metàl·lic. **Àtoms per partícula:** 3.0×10^2 . **ED (200Kv) d (Å):** fcc Au: 2.42, 2.10, 1.47, 1.24.

II.5.3.3. Preparació de nanopartícules d'or(0) amb hidrur de bor i sodi pel mètode de Brust estabilitzades per bromur de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciltrimetilamoni, 42

Es barreja una suspensió blanca de bromur de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciltrimetilamoni **42** en perfluorooctà FC-77 (8 mL) amb una solució d'àcid tetracloroàuric en aigua (5 mL). S'afegeix, gota a gota, una solució aquosa d'hidrur de bor i sodi 0.33M (3 mL, 40 mg, 1 mmol) i la mescla es deixa sota agitació amb emulsionador ULTRATURRAX T25, a temperatura ambient, durant 3 hores. S'afegeix àcid sulfúric diluït al 10 % i es fan extraccions aigua/perfluorooctà. La fase perfluorada s'evapora sense obtenir cap residu. La fase aquosa té una coloració lila i no es poden fer precipitar les nanopartícules: per evaporació ni per addició de co-disolvents.

II.5.4. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.5.4.1. Preparació del complex Ru(COD)(COT)²²⁸



A una solució de triclòrur de ruteni (4.0067 g, 16.5 mmol) en metanol, desgasat a la xeringa (fent bombollear argó) (40 mL) se li afegeix, sota atmosfera inert, ciclooctadiè (110 mL, 0.882 g/mL, 896 mmol), prèviament purificat fent-lo passar per una columna d'alúmina. Tot seguit s'afegeix zinc (6.7663 g, 103 mmol) en petites porcions i la mescla s'escalfa a 80°C durant 4 hores. Després de deixar refredar, la mescla es decanta i la solució es filtra. El precipitat s'extreu quatre vegades amb 20 mL de toluè anhidre. El dissolvent s'evapora fins que s'obté un residu sec, el qual és extret amb pentà anhidre (4 x 30 mL) i filtrat a través d'una columna d'alúmina. La solució groga resultant es concentra fins que el cristalls no es tornen a redissoldre i es guarda tota una nit a -30°C. S'obtenen cristalls grossos molt sensibles a l'aire, recristal·litzats en pentà anhidre (0.984 g, 3 mmol, 19% rdt) i guardats sota argó (dins una caixa de guants). **C₁₆H₂₂Ru**; **Mm**: 315.07 g/mol. **Anàlisi elemental: teòric**: 60.94% C, 6.98% H, 32.08% Ru; **experimental**: 60.09/ 60.31 %C, 6.66/ 7.24 %H, 29.44% Ru.

II.5.4.2. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17**

II.5.4.2.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 5 : 1 (Exp. 1, Taula 22)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (61 mg, 0.194 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (53 mg, 0.039 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà

²²⁸ Pettuci, P.; Vituli, G. *Inorganic Synthesis*. **1983**, *22*, 178.

anhidre (30 mL). La suspensió taronja resultant es refreda a 0°C i es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter a 0°C. L'ampolla es pressuritzada sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió marró homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla marró es refreda a 193K i un sòlid marró precipita. Es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 47.7 mg d'un sòlid gris-fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3579 (N-H), 3487 (N-H), 2962, 2924, 1648, 1499, 1253, 1207 (C-F), 1147 (C-F), 802, 706, 662. **TEM** de la suspensió inicial de CCl₂F-CClF₂: agregats esfèrics grans (100-150 nm) units uns als altres (**Figura 54a**).

II.5.4.2.2. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 2, Taula 22)

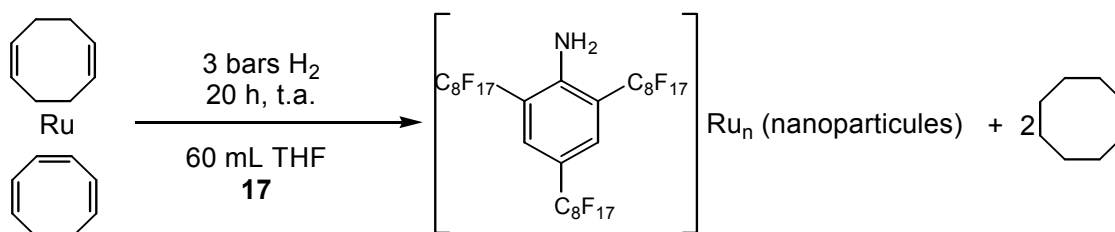
Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat II.5.4.2.1. però amb les següents condicions:

Ru(COD)(COT) : 60.4 mg, 0.190 mmol.

2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** : 258 mg, 0.190 mmol.

S'obtenen 102 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3585 (N-H), 3487 (N-H), 2962, 2924, 1649, 1498, 1241, 1208 (C-F), 1148 (C-F), 803, 706, 664. **TEM** de la suspensió inicial de CCl₂F-CClF₂: agregats esfèrics grans (100 nm) units uns als altres que contenen petites nanopartícules (\approx 1nm) (**Figura 54b**).

II.5.4.2.3. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (Exp. 4, Taules 22 i 23)



S'introdueix Ru(COD)(COT) (117.2 mg, 0.372 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (504 mg, 0.378 mol) en THF anhidre (60 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany

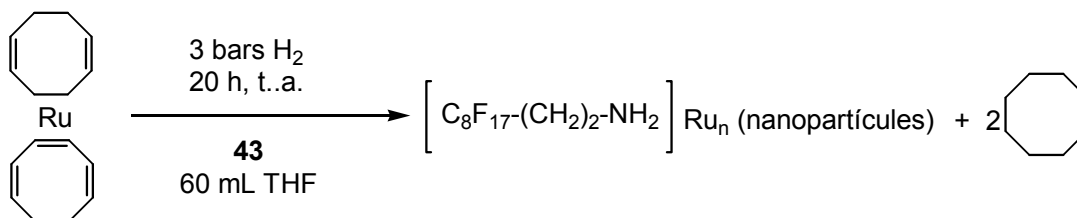
d'aigua calenta. La suspensió taronja resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. A l'instant s'obté una suspensió negra homogènia i es deixa agitant a temperatura ambient durant 20 hores. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i precipita un sòlid negre. Es filtra la solució sobrenedant i el sòlid es renta amb pentà anhidre (3 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obté un sòlid negre sensible a l'aire (213 mg, 66% rdt). **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 1651, 1496, 1239, 1204 (C-F), 1144 (C-F), 974, 706, 661. **Anàlisi elemental:** 21.33/ 22.08/ 23.09/ 23.18 %C, 0.15/ 0.14/ 0.10/ 0.0 %H, 7.22/ 5.97/ 2.52/ 1.63 %N, 64.71/ 62.79 %F, 11.58% Ru; suma: 101.9 %. **TGA:** 80% de massa perduda entre 180-280°C en un sol procés (**Figura 58**). **WAXS:** partícules metàl·liques de Ru hcp de 2.5 nm (**Figura 57**). **TEM** de la suspensió inicial de THF: nanopartícules de 1-2 nm formant un agregat (**Figura 56a**). **HRTEM** de la suspensió inicial de THF: 2.9 ± 0.6 nm (diàmetre mesurat de 103 partícules) (**Figura 56b**). **Àtoms per partícula:** 9.5×10^2 .

II.5.4.3. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1H,1H,2H,2H-tetrahidroperfluorodecil amina, 43

II.5.4.3.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 5, Taula 22)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (68.4 mg, 0.217 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1H,1H,2H,2H-tetrahidroperfluorodecilamina **43** (99.6 mg, 0.215 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (30 mL). La suspensió resultant es refreda a 0°C i es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter a 0°C. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió marró homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 ml de pentà anhidre fred. La mescla marró es refreda a 193 K i un sòlid marró precipita. Es renta amb pentà anhidre (5 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 42 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 3462, 2957, 1204 (C-F), 1132 (C-F), 805, 656. **TEM** de la suspensió inicial $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: res; **TEM** del sòlid redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ (soluble, però no del tot): algunes taques però no gaire denses.

II.5.4.3.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 7, Taules 22 i 23)



S'introdueix Ru(COD)(COT) (117 mg, 0.371 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit. Es dissol 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tetrahidroperfluorodecilamina, **43** (173.4 mg, 0.374 mmol) en THF anhidre (60 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. Aquesta solució es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient de Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. A l'instant s'obté una suspensió negra homogènia i es deixa agitant a temperatura ambient durant 20 hores. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i no precipita cap sòlid, tot i refredant la suspensió a 193 K. Tot seguit s'evapora el dissolvent fins a sequedat i s'afegeixen 20 mL de pentà anhidre. La mescla es torna a refredar i precipita un sòlid negre. Es filtra la solució sobrenedant i el sòlid es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obté un sòlid negre sensible a l'aire (213 mg, 39% rdt). **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3417, 3243, 2963, 1368, 1239, 1239, 1204 (C-F), 1147 (C-F), 1107, 803, 705, 656. **Anàlisi elemental:** 15.09/15.03 %C, 0.50/ 0.48 %H, 1.72/ 1.89 %N, 41.08 %F, 28.26 %Ru, suma: 86.7%. **TGA:** 50% del pes perdut entre 140-600°C en tres processos (**Figura 61**). **WAXS:** partícules de ruteni metàl·lic hcp de 2 nm (**Figura 60**). **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats esfèrics de 50-100 nm constituïts de petites nanopartícules (**Figura 59a**); **TEM** de la redispersió del sòlid negre en CCl₂F-CClF₂: nanopartícules de 1-2 nm dispersades per tota la reixeta (**Figura 59b**). **HRTEM** de la suspensió en CCl₂F-CClF₂: 2.50 ± 0.36 nm (diàmetre mesurat de 205 partícules) (**Figura 59c**). **Àtoms per partícula:** 3.9 x 10². **SEM** de la suspensió negra inicial de THF: esferes amb aspecte "bombolla de sabó" unides unes amb les altres (**Figura 62a i 62 b**); **SEM** del sòlid negre redispersat de nou en THF: les esferes s'han trencat (**Figura 62c**). **SAXS:** Agregació concentrada i d'empaquetament compacte de partícules esfèriques monodisperses de 3.2 nm de diàmetre (**Figures 63 i 64**).

II.5.4.4. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**

II.5.4.4.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 10 : 1 (Exp. 1, Taula 24)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (62.2 mg, 0.197 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (17.7 mg, 0.019 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (30 mL). La suspensió resultant es refreda a 0°C i es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter a 0°C. L'ampolla es pressuritzada sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió marró homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 ml de pentà anhidre fred. La mescla marró es refreda a 193K i un sòlid marró precipita. Es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 36 mg d'un sòlid gris-fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2962, 2918, 2851, 1631, 1384, 1261 (C-F), 1096 (C-F), 1023, 801, 658. **TEM** de la suspensió inicial de CCl₂F-CClF₂: material amorf però a les zones menys denses s'intueixen nanopartícules.

II.5.4.4.2. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 2, Taula 24)

Es segueix el mateix procediment experimental que en l'apartat II.5.4.4.1. però amb les següents condicions:

Ru(COD) (COT): 61 mg, 0.194 mmol.

1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** : 178 mg, 0.195 mmol.

S'obtenen 24.4 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2919, 2845, 1631, 1437, 1241, 1202 (C-F), 1147 (C-F), 803, 658. **TEM** de la suspensió inicial de CCl₂F-CClF₂: material amorf però a les zones menys denses s'intueixen nanopartícules.

II.5.4.4.3. Preparació de nanopartícules en una barreja de CCl₂F-CClF₂/THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 3, Taula 24)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (65 mg, 0.206 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (190mg, 0.208 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (15 mL) i THF anhidre (15 mL) desgasat mitjançant cicles

congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. La suspensió resultant es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 ml de pentà anhidre fred. La mescla negra es refreda a 193 K i no precipita cap sòlid. S'evapora fins a sequedat i s'afegeixen 20 mL més de pentà anhidre fresc. La mescla es torna a refredar a 193K i precipita un sòlid negre que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 112.8 mg d'un sòlid gris-fosc. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2920, 1417, 1250, 1202, 1199 (C-F), 1146 (C-F), 949, 659. **TEM** de la suspensió inicial $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2\text{:THF}$: material amorf però a les zones menys denses s'intueixen nanopartícules.

II.5.4.4.4. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (Exp. 4, Taula 24)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (61.5 mg, 0.195 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (179.8 mg, 0.196 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. A l'instant s'obté una suspensió negra homogènia i es deixa agitant a temperatura ambient durant 20 hores. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i precipita un sòlid negre. Es filtra la solució sobrenedant i el sòlid es renta amb pentà (2 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obtenen 6 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2952, 1630, 1384, 1260, 1202 (C-F), 1146 (C-F), 1094, 1018, 800. **TEM** de la suspensió inicial de THF: material amorf però a les zones menys denses s'intueixen nanopartícules (**Figura 65**).

II.5.4.4.5. Efecte de la temperatura en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 5, Taula 24)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (61.5 mg, 0.195 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè **18** (179.1 mg, 0.196 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter, l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i la mescla es

deixa a 60°C durant 4 hores i després de 16 hores a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra no homogènia. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla es refreda a 193 K i precipita un sòlid negre que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obtenen 10 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2963, 1448, 1260, 1204 (C-F), 1148 (C-F), 1101, 1018, 800. **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats de petites nanopartícules amb diferents mides i formes estranyes; **TEM** del sòlid negre redispersat en CCl₂F-CClF₂ (no es redispersa gaire bé): els mateixos agregats (**Figura 66a**).

II.5.4.4.6. Efecte del temps de reacció en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 6, Taula 24)

Es segueix el mateix procediment experimental que en l'apartat II.5.4.4.5. però amb les següents condicions:

Ru(COD) (COT): 119 mg, 0.378 mmol.

1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** : 345 mg, 0.377 mmol.

THF anhidre: 60 mL.

Les 20 hores a 60°C.

S'obtenen 15 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2952, 2907, 1384, 1255, 1194 (C-F), 1146 (C-F), 1082, 1023, 794. **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats irregulars de nanopartícules (**Figura 66b**).

II.5.4.5. Preparació de nanopartícules de ruteni(0) estabilitzades per 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-dotetracontafluorohexacosà, 19

II.5.4.5.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 5 : 1 (Exp. 1, Taula 25)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (60.1 mg, 0.191 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol **19** (41.9 mg, 0.037 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (30 mL). La suspensió resultant es refreda a 0°C i es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter a 0°C. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió marró homogènia i es deixa durant 20

hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 ml de pentà anhidre fred. La mescla marró es refreda a 193 K i un sòlid marró precipita. Es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 33.4 mg d'un sòlid gris-fosc. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2957, 2913, 1620, 1434, 1255, 1214, 1152 (C-F), 1093 (C-F), 802, 658. **TEM** de la suspensió inicial $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: material amorf.

II.5.4.5.2 Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 2, Taula 25)

Es segueix el mateix procediment experimental que en l'apartat II.5.4.5.1. però amb les següents condicions:

Ru(COD) (COT): 61.8 mg, 0.196 mmol.

TRIBLOC, **19** : 228 mg, 0.199 mmol.

S'obtenen 189.4 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2957, 1255, 1216 (C-F), 1151 (C-F), 800, 643. **TEM** de la suspensió inicial $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: material amorf.

II.5.4.5.3. Preparació de nanopartícules en una barreja de $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2/\text{THF}$. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 3, Taula 25)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (62 mg, 0.197 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol **19** (222 mg, 0.198 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (15 mL) i en THF anhidre (15 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. La suspensió resultant es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla negra es refreda a 193 K i no precipita cap sòlid. S'evapora fins a sequedat i s'afegeixen 20 mL més de pentà anhidre fresc. La mescla es torna a refredar a 193 K i precipita un sòlid negre que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 142.6 mg d'un sòlid gris-fosc. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2953, 1473, 1345, 1255, 1217 (C-F), 1151 (C-F), 1060, 879, 643. **TEM** de la suspensió inicial $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2:\text{THF}$: reixeta massa plena de material. **HRTEM** del sòlid redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: reixeta massa plena de material.

II.5.4.5.4. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1:1 (Exp. 4, Taula 25)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (61.4 mg, 0.195 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol **19** (218.9 mg, 0.195 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. A l'instant s'obté una suspensió negra homogènia i es deixa agitant a temperatura ambient durant 20 hores. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i es transfereix sobre 20 ml de pentà anhidre fred. La mescla es refreda a 193 K i un sòlid negre precipita. Es filtra la solució sobrenedant i el sòlid es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obtenen 167 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2953, 2857, 1345, 1250, 1213 (C-F), 1151 (C-F), 1060, 879, 643, 527. **TEM:** de la suspensió inicial de THF: agregats de 20 nm amb forma de coliflor constituïts per petites nanopartícules; del sòlid negre redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: agregacions de nanopartícules 1-2 nm (**Figura 67a**).

II.5.4.5.5. Efecte de la temperatura en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 5, Taula 25)

S'introdueix Ru(COD)(COT) (62 mg, 0.197 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol **19** (221.9 mg, 0.198 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter, l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i la mescla es deixa a 60°C durant 4 hores i 16 hores més a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra no homogènia. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla es refreda a 193 K i precipita un sòlid negre que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL), s'asseca i finalment s'obtenen 59 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2953, 1473, 1250, 1213 (C-F), 1151 (C-F), 1059, 879, 642. **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats amb forma de "coliflor" d'uns 20 nm constituïts per nanopartícules (**Figura 67b**).

II.5.4.5.6. Efecte del temps de reacció en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Ru/estabilitzant 1 : 1 (Exp. 6, Taula 25)

Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat II.5.4.4.5. però amb les següents condicions:

Ru(COD) (COT): 118 mg, 0.374 mmol.

19 : 424 mg, 0.378 mmol.

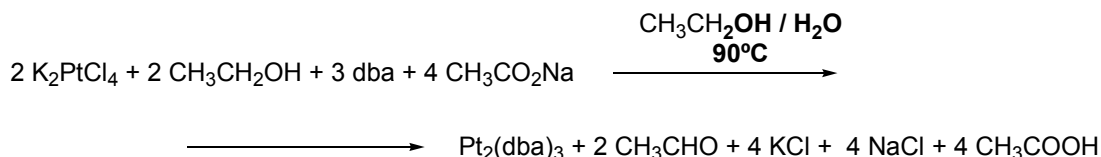
THF anhidre: 60 mL.

Les 20 hores a 60°C.

S'obtenen 189.4 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2953, 2862, 1473, 1345, 1247, 1213 (C-F), 1151 (C-F), 1060, 879, 643, 794. **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats de "coliflor" d'uns 10 nm barrejats amb altres d'uns 50 nm (**Figura 67c**).

II.5.5. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per compostos polifluorats

II.5.5.1. Preparació del complex Pt₂(dba)₃²²⁹



S'introdueix tetracloroplatinat de potassi (2.2087 g, 5.32 mmol) en un tub *Schlenk*, es fa el buit al sistema i es dissol (amb ajuda de sonicació) en aigua (10 mL), desgasada per cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. En paral·lel s'introdueix dibenzilidenacetona (3.3683 g, 14.39 mmol) i acetat de sodi (3.4780 g, 42.41 mmol) en un tub *Schlenk* i es fa el buit al sistema i després es dissol en etanol (100 mL), desgasat per cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. La solució aquosa de platí es transfereix a la d'etanol i la mescla s'escalfa a 90°C durant 2 hores sota flux d'argó. Després d'aquest temps, precipita un sòlid negre que es filtra i es renta amb aigua desgasada (2 x 30 mL). Es deixa assecar el sòlid al buit tota la nit i a continuació es renta el sòlid amb pentà anhidre desgasat (3 x 20 mL) i després de deixar assecar durant 2 dies s'obté un sòlid negre que es guarda sota argó (1.85 g, 1.7 mmol, 64% rdt). **C**₅₁**H**₄₂**O**₃**Pt**₂. **Mm**: 1092.16 g/mol. **Anàlisi elemental: teòric**: 56.04% C, 3.85% H, 4.39% O, 35.72% Pt; **experimental**: 56.39/ 56.14 %C, 4.34/3.80 %H, 25.75% Pt. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3056 (C_{sp2}-H), 2963, 1647 (C=O), 1594, 1181, 759, 698.

II.5.5.2. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, 17

II.5.5.2.1. Preparació de nanopartícules en dissolvent fluorat (Exp. 1, Taula 26, Figura 68)

S'introdueix Pt₂(dba)₃ (103.9 mg, 0.095 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (128.3 mg, 0.095 mmol) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre (30 mL). La suspensió resultant es refreda a 0°C i es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter a 0°C. L'ampolla es pressuritzada

²²⁹ Moseley, K.; Maitlis, P.M. *Chem. Commun.* **1971**, 982

sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i precipita un sòlid negre. Es filtra la solució sobrenedant i el sòlid negre es renta amb pentà anhidre (3 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 13.3 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2963, 1656, 1649 (C=O, dba), 1258, 1206 (C-F), 1147 (C-F), 801, 662. **TEM** de la suspensió negra de $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: material amorf però a les zones menys denses s'intueixen nanopartícules.

II.5.5.2.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:0.7 (Exp. 2, Taula 26, Figura 69a)

S'introdueix $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (107.5 mg, 0.098 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (132.4 mg, 0.098 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. Al cap de 20 hores precipita un sòlid. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, es redueix el volum de la suspensió a una tercera part, es filtra el THF sobrenedant, el sòlid negre es renta amb pentà anhidre (3 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 14 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 1657, 1643 (C=O, dba), 1404, 1384, 1261, 1205 (C-F), 1146 (C-F), 1089, 1020, 798, 662. **TEM** del sòlid negre redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ (no ben dispersat): agregats grans de petites nanopartícules.

II.5.5.2.3. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4 (Exp. 3, Taula 26, Figura 69b)

S'introdueix $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (107.1 mg, 0.098 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (266.5 mg, 0.198 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix sota atmosfera controlada dins el recipient Fischer-Porter i l'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen. Al cap de 20 hores precipita un sòlid negre i també un altre gris amb consistència de *mouse*. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, el THF es filtra, el sòlid es renta en pentà anhidre (3 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 11.5 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2957, 1645 (C=O, dba), 1253, 1205 (C-F), 1147 (C-F),

1088, 1018, 797. **TEM** de la suspensió no homogènia de THF: agregats grans de petites nanopartícules.

II.5.5.2.4. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni en dues etapes. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:0.7

II.5.5.2.4.1. Preparació del col·loide $Pt_x(CO)_y$ (Exp. 1, Taula 27)

S'introdueix $Pt_2(dba)_3$ (152.3 mg, 0.139 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol en toluè anhidre (40 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. L'ampolla es pressuritzada sota 1 bar de monòxid de carboni i la mescla es deixa sota agitació durant 1 hora. Precipita un sòlid lila que es renta amb pentà anhidre (4 x 20 mL) i s'asseca obtenint un residu lila. **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: 2962, 2054 (CO inorg), 1883, 1261 (C-F), 1093 (C-F), 1019, 799, 471. **TEM** del residu lila redispersat en THF: nanobastonets formats per nanopartícules.

II.5.5.2.4.2. Intercanvi d'estabilitzants (Exp. 3, Taula 27, Figura 70a)

Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (188.7 mg, 0.140 mmol) en THF anhidre (40 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, i es transfereix a l'ampolla de Fisher-Porter que conté el residu de l'apartat II.4.5.6.1. La mescla es deixa agitant sota argó a temperatura ambient. Després de 4 dies es concentra la suspensió homogènia fins a una tercera part del seu volum i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla es refreda a 193 K i precipita un sòlid negre, que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 55 mg d'un sòlid negre. En contacte amb l'aire es desprèn un fum blanc. **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: abans de contacte amb l'aire: 3574 (N-H), 3484 (N-H), 2065 (CO inorg), 1883, 1647 (C=O, dba), 1496, 1241, 1205 (C-F), 1146 (C-F), 914, 800, 707, 471; després del contacte amb l'aire: 1649, 1499, 1239, 1206, 1146, 662. **TEM** de la suspensió en THF: nanopartícules ben dispersades.

II.5.5.2.5. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni en dues etapes. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4

II.5.5.2.5.1. Preparació del col·loide $Pt_x(CO)_y$ (Exp. 2, Taula 27)

Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat II.5.5.2.4.1. però amb les següents condicions:

$Pt_2(dba)_3$: 222 mg, 0.203 mmol.

Obtenint un residu lila. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2963, 2046 (CO inorg.), 1879, 1649 (C=O, dba), 1592, 1260 (C-F), 1095 (C-F), 1020, 799, 761, 696. **TEM** de la suspensió inicial de toluè: nanopartícules no gaire denses.

II.5.5.2.5.2. Intercanvi d'estabilitzants (Exp. 4, Taula 27)

Es segueix el mateix procediment experimental que a l'apartat II.5.5.2.4.2. però amb les següents condicions:

2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** : 549 mg, 0.407 mmol.

10 mL de THF anhidre extres per fer la total transferència abans de la precipitació.

Obtenint 345 mg d'un sòlid gris clar que es renta amb pentà anhidre calent. S'obtenen 165 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 3591 (N-H), 3488 (N-H), 1649 (C=O, dba), 1499, 1253, 1205 (C-F), 1148 (C-F), 1023, 973, 801; 708, 662. **TEM** de la suspensió negra inicial de THF: agregats no gaire denses de nanopartícules (**Figura 70b**). **HRTEM** del sòlid final redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: agregats grans però en les zones menys denses s'observen nanopartícules amb un diàmetre de 1.9 ± 0.4 nm (mesurat de 370 partícules) (**Figura 71**).

II.5.5.2.6. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:0.7 (Exp. 5, Taules 27 i 28)

S'introdueix $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (147 mg, 0.139 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (187.8 mg, 0.139 mmol) en THF anhidre (40 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 1 bar de monòxid de carboni i es deixa agitant a temperatura ambient. Després de 24 hores s'obté una suspensió negra. Després de l'eliminació de l'excés de monòxid de carboni, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla es refreda a 193 K i precipita un sòlid negre que es renta amb pentà anhidre (3 x 20 mL) i s'asseca (41 mg, 58% rdt). **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2969, 1255, 1205 (C-F), 1144 (C-F), 1086, 1018. **Anàlisi elemental:** 2.87/ 2.88%C, 0.32/ 0.23 %H, 0.03/ 0.02 %N, inf. 0.2% F, 74.90% Pt; suma: 78.3%. **TEM** de la suspensió negra de THF: nanobastonets de \approx 200 nm constituïts per nanopartícules (**Figura 72a**). **HRTEM** del sòlid redispersat en THF: nanobastonets constituïts per nanopartícules 2.3 ± 0.4 nm (diàmetre mesurat de

124 partícules) (**Figura 72b**). **Àtoms per partícula:** 4.2×10^2 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Pt: 2.19, 1.84, 1.35, 1.14, 0.87 (**Figura 76**). **SEM:** petits nanobastonets cilíndrics constituïts per nanopartícules (**Figura 78**).

II.5.5.2.7. Preparació de nanopartícules amb monòxid de carboni. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4 (Exp. 6, Taules 27 i 28)

S'introdueix $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (221.3 mg, 0.202 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** (543 mg, 0.403 mmol) en THF anhidre (60 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La suspensió resultant es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritzada sota 1 bar de monòxid de carboni i es deixa agitant a temperatura ambient. Després de 20 hores s'obté una suspensió negra. Després de l'eliminació de l'excés de monòxid de carboni, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred, són necessaris 40 mL més de THF per transvasar tota la solució. La mescla es refreda a 193 K sense que precipiti cap sòlid i tot seguit s'evapora el dissolvent fins a sequedat. S'afegeix 20 mL de pentà anhidre fresc, es torna a refredar a 193 K i un sòlid negre precipita, que es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i un cop sec s'obtenen 333 mg de sòlid negre. El sòlid es renta amb 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetà anhidre i finalment s'obtenen 39 mg de sòlid negre (31% rdt). **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2965, 2044 (CO), 1590, 1443, 1258, 1094 (C-F), 1020, 800, 758, 696. **Anàlisi elemental:** 16.65/ 14.26/ 14.01 %C, 0.62/ 0.63/ 0.70 %H, 0.0/ 0.0/ 0.0 %N, inf. 0.2% F, 62.30% Pt; suma: 78.1%. **TEM** de la suspensió negra inicial de THF: nanobastonets envoltats de nanopartícules (**Figura 73**). **HRTEM** del sòlid negre final redispersat en THF: grans agregats en forma de quadrats constituïts per petites nanopartícules 1.9 ± 0.3 nm (diàmetre mesurat de 194 partícules) (**Figura 74**). **Àtoms per partícula:** 2.6×10^2 . **WAXS:** partícules de ~2nm de platí fcc metàl·lic (**Figura 77**). **SEM:** de la suspensió negra inicial de THF: llargs nanofilaments barrejats amb nanobastonets (**Figura 79**).

II.5.5.3. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tetrahidroperfluorodecilamina, **43**

II.5.5.3.1. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4 (Exp. 1, Taules 29 i 30)

S'introdueix Pt₂(dba)₃ (154 mg, 0.141 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tetrahidroperfluorodecilamina, **43** (134.8 mg, 0.291 mmol) en THF anhidre (40 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. La solució es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La suspensió negra es refreda a 193 K, precipita un sòlid negre que es filtra, es renta amb pentà anhidre (3 x 20 mL) i s'asseca (46 mg, 64%). **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2918, 1201 (C-F), 1146 (C-F). **Anàlisi elemental:** 4.16/ 3.91 %C, 0.0/ 0.0 %H, 0.24/ 0.30 %N, 5.39% F, 75.90/ 76.30 %Pt; suma: 85.8%. **TEM:** de la suspensió inicial de THF: agregats esfèrics de 20-70 nm constituïts per petites nanopartícules (**Figura 81a**); del sòlid negre redispersat en CCl₂F-CClF₂: agregats esfèrics de 20-70 nm constituïts per petites nanopartícules. **HRTEM** de la suspensió inicial de THF: agregats esfèrics de 20-70 nm constituïts per petites nanopartícules de 2.5 ± 0.3 nm (diàmetre mesurat de 113 partícules) (**Figura 83a**). **Atoms per partícula:** 5.6 × 10². **WAXS:** partícules de platí fcc metàl·lic de >4nm (**Figura 85**). **SEM** del sòlid negre redispersat en CCl₂F-CClF₂: agregacions irregulars en forma i tamany constituïdes per nanopartícules (**Figura 86a**).

II.5.5.3.2. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:2.8 (Exp. 2, Taules 29 i 30)

S'introdueix Pt₂(dba)₃ (167 mg, 0.153 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tetrahidroperfluorodecilamina, **43** (285 mg, 0.616 mmol) en THF anhidre (50 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit. La solució es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. S'obté una suspensió negra homogènia i es deixa durant 20 hores. Després de l'eliminació d'hidrogen, el volum de la suspensió es redueix a una tercera part i

s'afegeix sobre 20 mL de pentà anhidre fred. La mescla fosca resultant es refreda a 193 K i no precipita cap sòlid. S'evapora el dissolvent fins a sequedat i s'afegeixen 20 mL més de pentà anhidre fresc. La mescla es torna a refredar a 193 K precipitant un sòlid negre que es filtra, es renta amb pentà anhidre (2 x 20 mL) i s'asseca (51 mg, 55% Rdt.). **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2952, 2927, 1201 (C-F), 1147 (C-F), 1107, 801, 702, 655, 477. **Anàlisi elemental:** 6.35/ 6.40 %C, 0.0/ 0.0 %H, 0.59/ 0.59 %N, 10.41% F, 64.50% Pt; suma: 81.9%. **TEM** de la suspensió inicial de THF: agregats esfèrics de 20-50 nm constituïts per nanopartícules no gaire clares (**Figura 81b**); del sòlid negre redispersat en $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$: agregats esfèrics de 20-100 nm, nanobastonets i material amorf. **HRTEM** grans agregats esfèrics constituïts de nanopartícules de 2.4 ± 0.4 nm (diàmetre mesurat de 300 partícules) (**Figura 83b**). **Àtoms per partícula:** 4.7×10^2 . **ED (200 kV) d (Å):** fcc Pt: 2.26, 1.93, 1.38, 1.17 (**Figura 84**). **SEM** de la suspensió inicial de THF: agregats esfèrics, però sense evidència clara de nanopartícules; del sòlid negre redispersat en THF: agregats esfèrics constituïts de nanopartícules (**Figura 86b**).

II.5.5.4. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18**

II.5.5.4.1. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4 (Exp. 1, Taula 31)

S'introdueix $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ (106.9 mg, 0.098 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (178.7 mg, 0.196 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La solució es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. Al cap de 20 hores precipita un sòlid negre i un altre gris amb consistència tipus "mouse". Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, el THF sobrenedant es filtra i es renten els sòlids amb pentà anhidre (2 x 20 mL). Un cop sec s'obté 9.5 mg del sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2963, 2918, 2851, 1247, 1199 (C-F), 1147 (C-F), 1047, 948, 798, 662. **TEM** de la suspensió inicial de THF: petites nanopartícules, però no hi ha gaire material.

II.5.5.4.2. Efecte de la quantitat d'estabilitzant en la preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:6.8 (exp.2, taula 31)

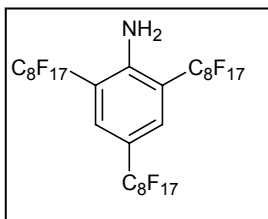
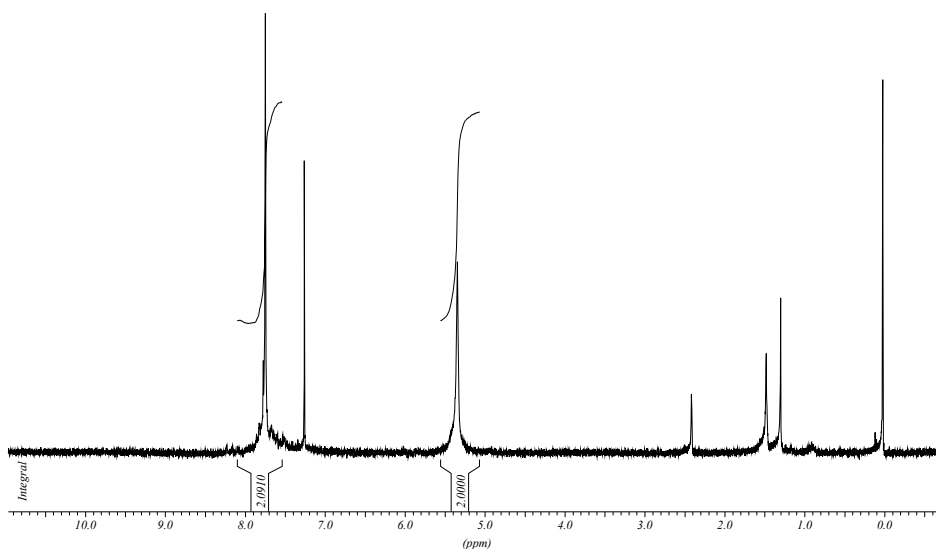
S'introdueix Pt₂(dba)₃ (222 mg, 0.203 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol 1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** (1.834 g, 2.00 mmol) en THF (60 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La solució es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. Al cap de 20 hores s'obté un sòlid gris de consistència tipus "mouse" contenint un sòlid negre precipitat. Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, el THF sobrenedant es filtra i els sòlids es renten amb pentà anhidre (2 x 30 mL). Un cop sec s'obtenen 47 mg d'un sòlid negre. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2818, 2845, 1634 (C=O, dba), 1370, 1247, 1198 (C-F), 1146 (C-F), 1110, 948, 707, 658. **TEM** de la suspensió inicial de THF: nanopartícules agregades.

II.5.5.5. Preparació de nanopartícules de platí(0) estabilitzades per 19

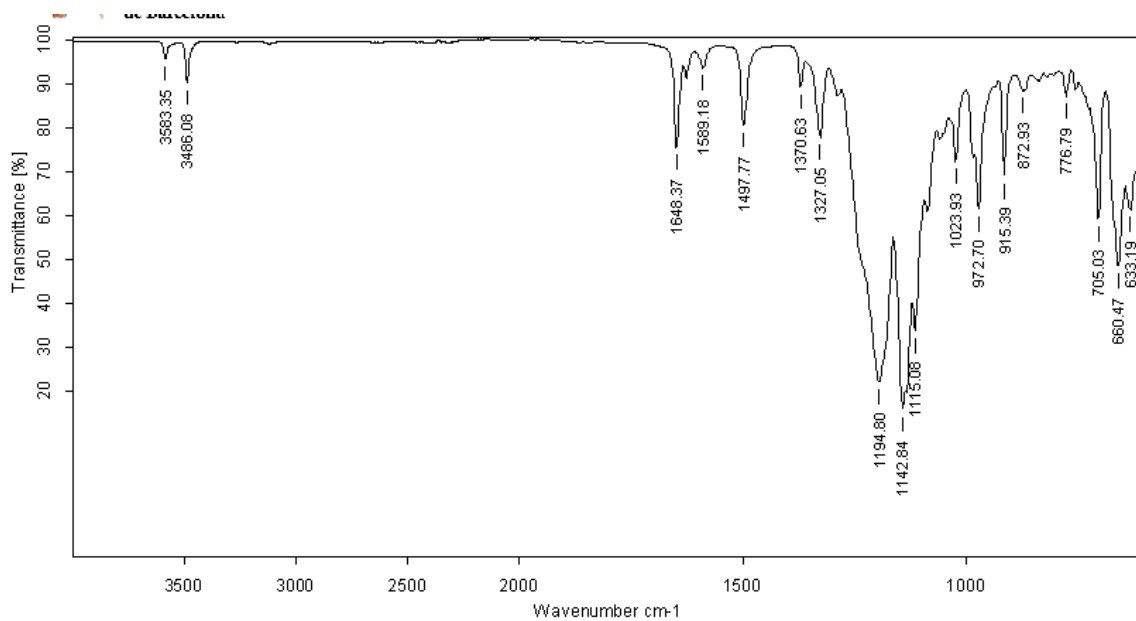
II.5.5.5. Preparació de nanopartícules en THF. Relació molar Pt/ estabilitzant 1:1.4 (exp.3, taula 31)

S'introdueix Pt₂(dba)₃ (111 mg, 0.103 mmol) en una ampolla de Fischer-Porter sota atmosfera d'argó i es fa el buit al sistema. Es dissol **19** (225 mg, 0.2 mmol) en THF anhidre (30 mL), desgasat mitjançant cicles congelació/descongelació amb nitrogen líquid i buit, requerint un bany d'aigua calenta. La solució es transfereix, sota atmosfera controlada, dins el recipient Fischer-Porter. L'ampolla es pressuritza sota 3 bars d'hidrogen i es deixa agitant a temperatura ambient. Al cap de 20 hores precipita un sòlid negre i un altre gris amb consistència tipus "mouse". Després de l'eliminació de l'excés d'hidrogen, el THF sobrenedant es filtra i es renten els sòlids amb pentà anhidre (2 x 20 mL). Un cop sec s'obtenen 138 mg d'un sòlid gris fosc. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2957, 2913, 1620 (C=O, dba), 1434, 1255, 1214 (C-F), 1152 (C-F), 1093, 802, 650. **TEM** de la suspensió inicial de THF: petites nanopartícules, però no hi ha gaire material.

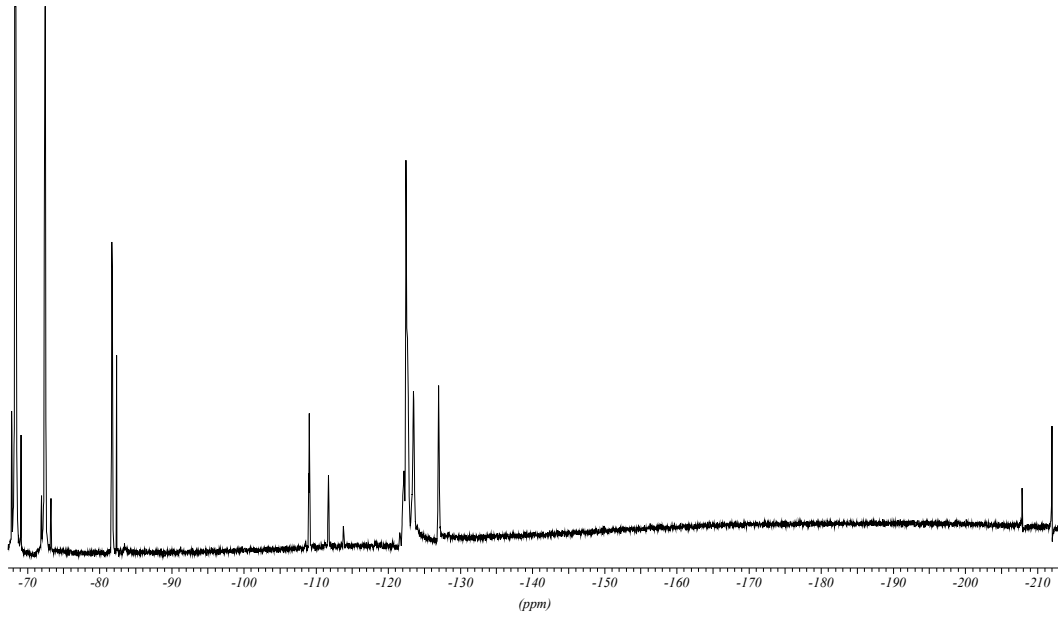
COL·LECCIÓ D'ESPECTRES

2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, **17** $^1\text{H-RMN}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{CFCI}_2\text{-CCIF}_2$, 250 MHz)

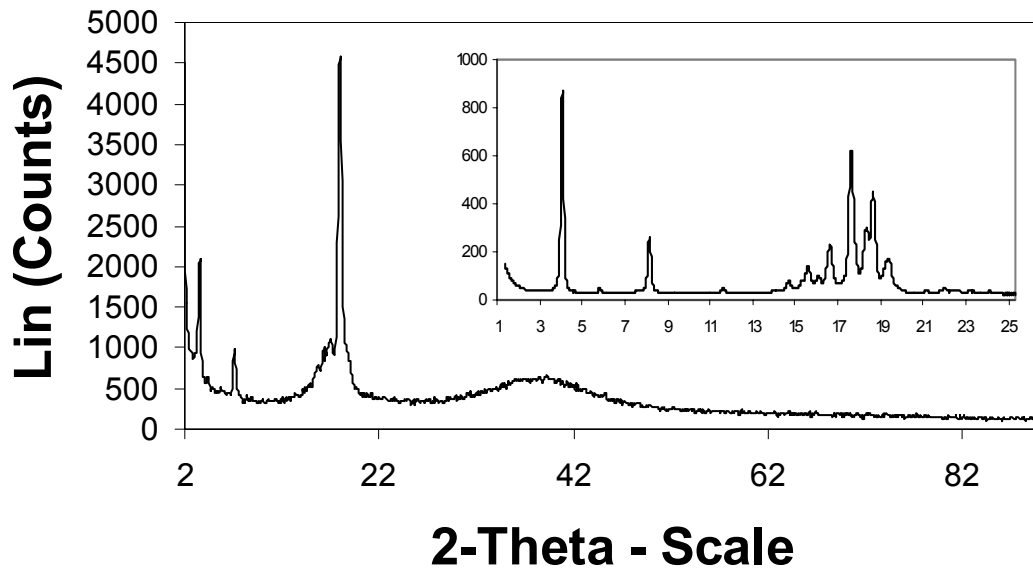
IR (neat)

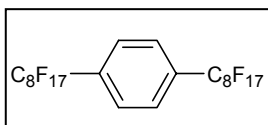
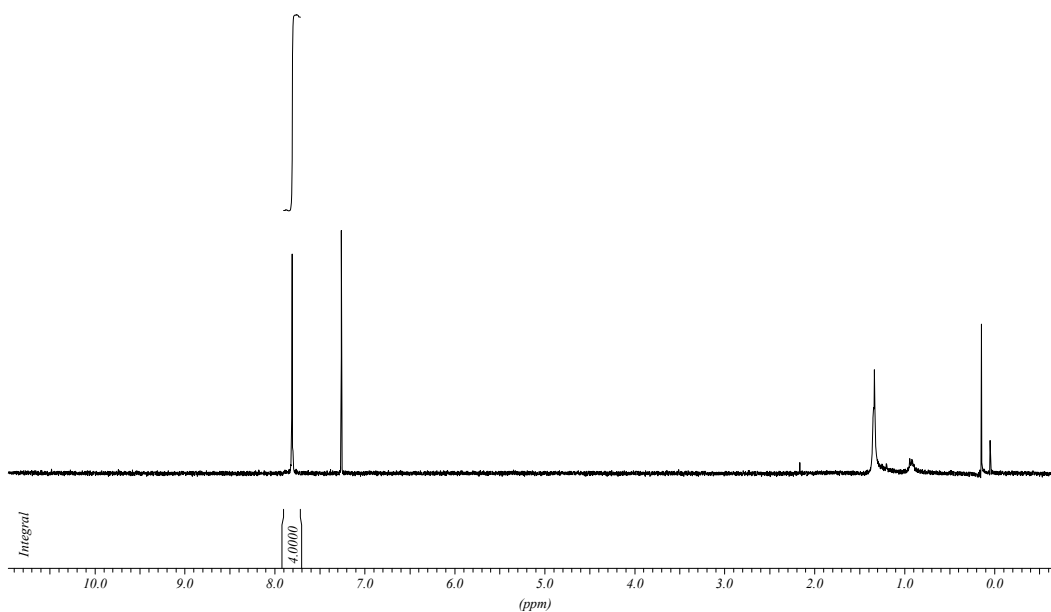
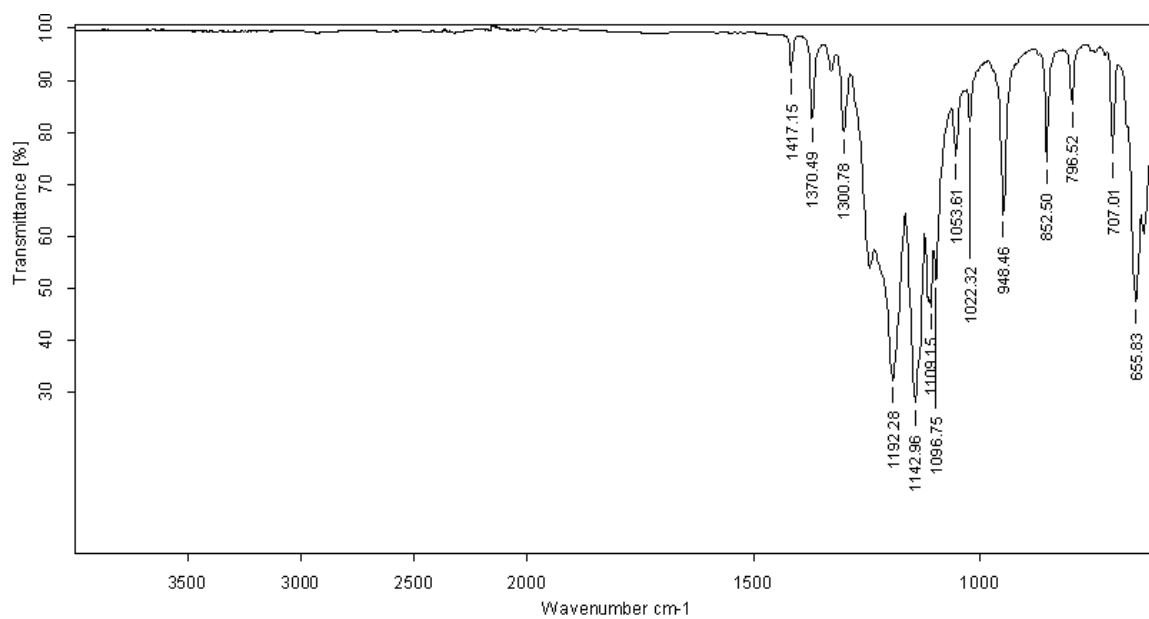


19F-RMN (CDCl₃ + CCl₂F-CClF₂, 235.2 MHz)

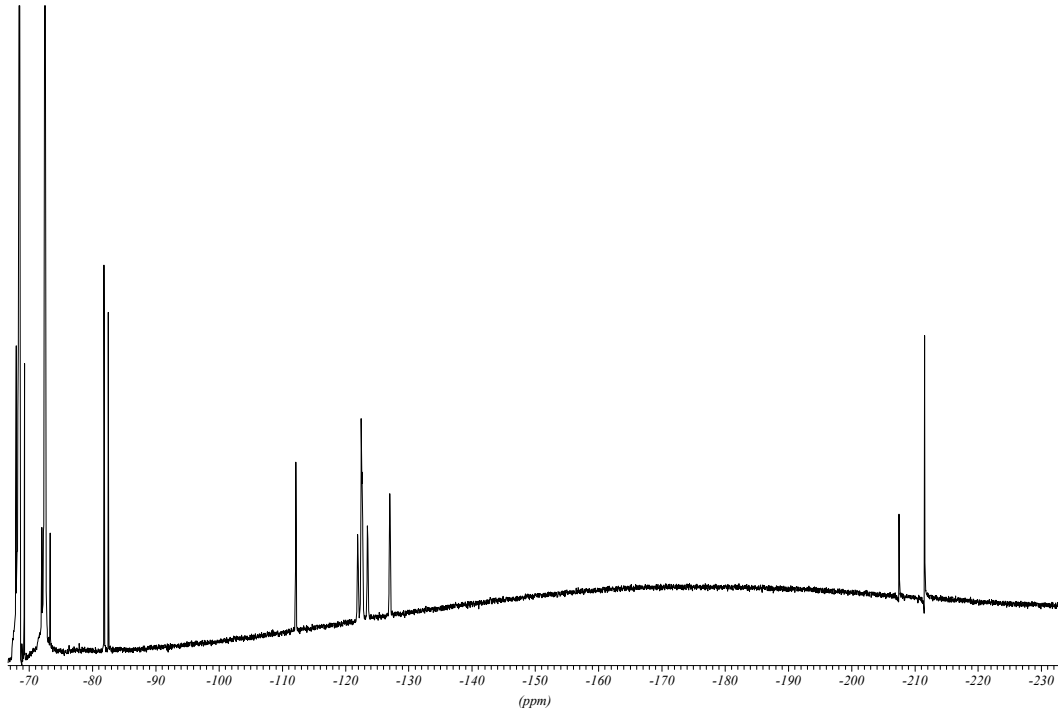


p-XRD (Cu, 1.54 Å)

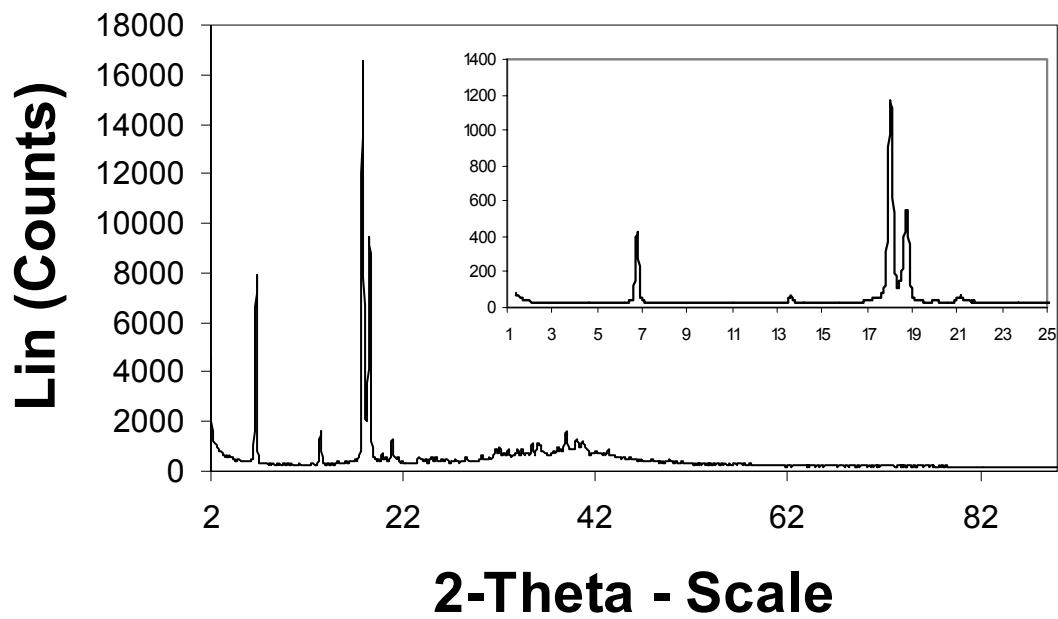


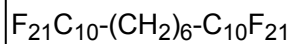
1,4-bis(perfluorooctil)benzè, **18** **^1H -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{CFCl}_2\text{-CClF}_2$, 250 MHz)****IR (neat)**

19F-RMN (CDCl₃ + CCl₂F-CClF₂, 235.2 MHz)



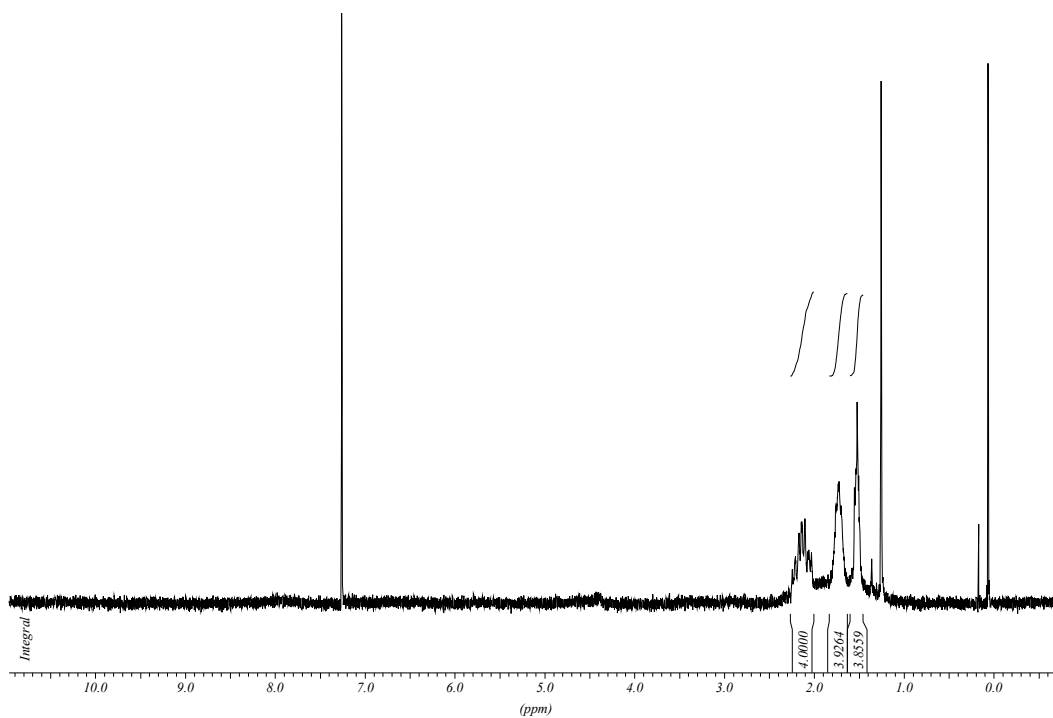
p-XRD (Cu, 1.54 Å)



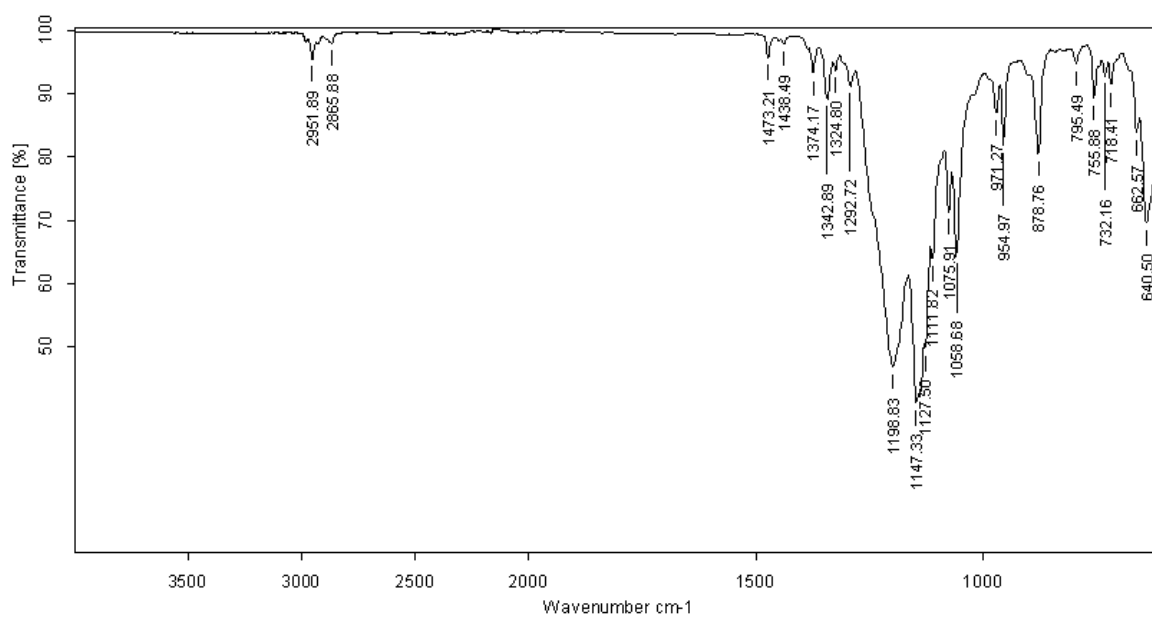


F21C6F21:

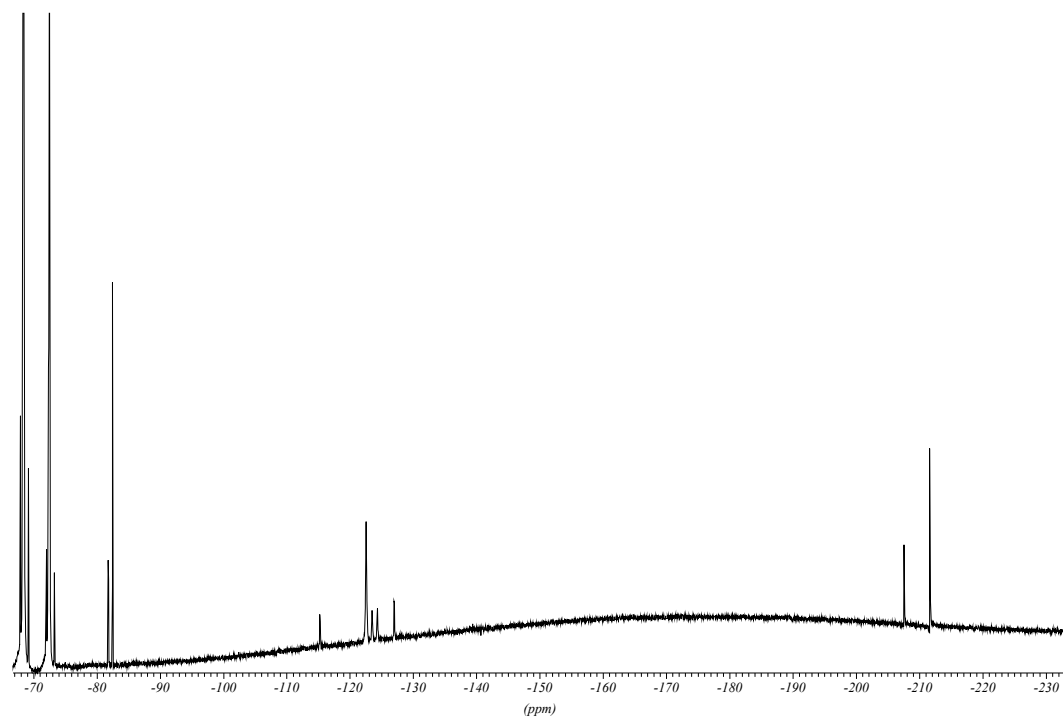
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,
18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,
26,26-dotetracontafluorohexacosà, **19**

 ^1H -RMN (CDCl₃ + CFCI₂-CCIF₂, 250 MHz)

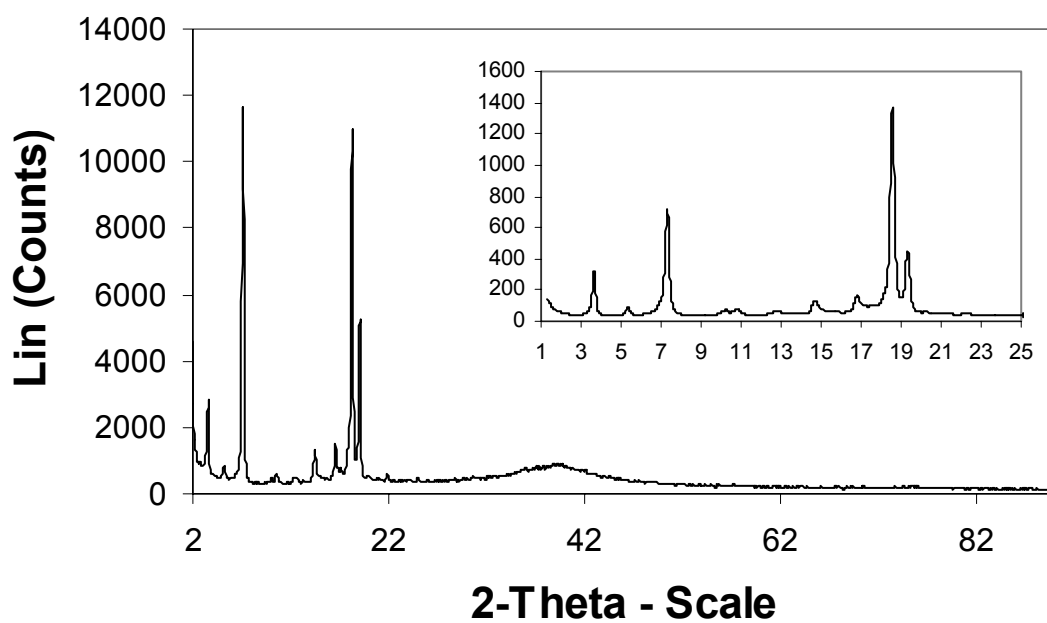
IR (neat)



19F-RMN (CDCl₃ + CCl₂F-CClF₂, 235.2 MHz)



p-XRD (Cu, 1.54 Å)



ÍNDIX DE FÓRMULES

