

## **ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo tanto académico como industrial a la catálisis homogénea por especies de paladio. Sin embargo, a pesar del potencial que ofrece el paladio para llevar a término transformaciones insólitas, la relación entre las aplicaciones industriales (que se limitan a algunas oxidaciones y a síntesis de productos de muy alto valor añadido) y el esfuerzo invertido es actualmente muy pobre. En buena parte la causa es la dificultad de recuperar el catalizador. Un problema adicional de tipo práctico es el elevado peso molecular de las fosfinas que normalmente se utilizan. En efecto una reacción que requiera un 2% molar de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  contiene un 8% de trifenilfosfina de elevado peso molecular, por lo que en términos ponderables, la fosfina (o su óxido) se convierte en un problema para el aislamiento del producto final.

Ante esta situación, uno de los objetivos de nuestro grupo de investigación es la preparación de catalizadores de paladio recuperables y libres de fosfinas.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la estrategia basada en los sistemas bifásicos orgánico/perfluorado. Concretamente los objetivos iniciales que se plantearon para esta tercera parte de la Tesis Doctoral son:

**Preparar un sistema catalítico de Pd(0) libre de fosfinas basado en un derivado de la dibencilidenacetona que incorpore cadenas perfluoradas.**

**Estudiar su actividad catalítica en condiciones de catálisis bifásica fluorada.**

En el transcurso de este trabajo nos encontramos con una sorpresa. En lugar del compuesto organometálico esperado, obtuvimos nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el ligando perfluorado. Como consecuencia se tuvo que redirigir la investigación. En este momento nos planteamos los siguientes objetivos:

**Caracterizar las nanopartículas de Pd(0) obtenidas.**

**Estudiar sus propiedades catalíticas y su recuperación.**

**Extender la preparación de nanopartículas de Pd(0) a otros ligandos poli y perfluorados como agentes estabilizantes.**

## **ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo tanto académico como industrial a la catálisis homogénea por especies de paladio. Sin embargo, a pesar del potencial que ofrece el paladio para llevar a término transformaciones insólitas, la relación entre las aplicaciones industriales (que se limitan a algunas oxidaciones y a síntesis de productos de muy alto valor añadido) y el esfuerzo invertido es actualmente muy pobre. En buena parte la causa es la dificultad de recuperar el catalizador. Un problema adicional de tipo práctico es el elevado peso molecular de las fosfinas que normalmente se utilizan. En efecto una reacción que requiera un 2% molar de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  contiene un 8% de trifenilfosfina de elevado peso molecular, por lo que en términos ponderables, la fosfina (o su óxido) se convierte en un problema para el aislamiento del producto final.

Ante esta situación, uno de los objetivos de nuestro grupo de investigación es la preparación de catalizadores de paladio recuperables y libres de fosfinas.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la estrategia basada en los sistemas bifásicos orgánico/perfluorado. Concretamente los objetivos iniciales que se plantearon para esta tercera parte de la Tesis Doctoral son:

**Preparar un sistema catalítico de Pd(0) libre de fosfinas basado en un derivado de la dibencilidenacetona que incorpore cadenas perfluoradas.**

**Estudiar su actividad catalítica en condiciones de catálisis bifásica fluorada.**

En el transcurso de este trabajo nos encontramos con una sorpresa. En lugar del compuesto organometálico esperado, obtuvimos nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el ligando perfluorado. Como consecuencia se tuvo que redirigir la investigación. En este momento nos planteamos los siguientes objetivos:

**Caracterizar las nanopartículas de Pd(0) obtenidas.**

**Estudiar sus propiedades catalíticas y su recuperación.**

**Extender la preparación de nanopartículas de Pd(0) a otros ligandos poli y perfluorados como agentes estabilizantes.**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.3.1. Planteamiento inicial

Tal y como se ha dicho en el apartado anterior, el objetivo inicial era sintetizar catalizadores de Pd libres de fosfinas y que incorporasen cadenas perfluoradas, aptos para catálisis bifásica.

La bis(dibencilidenacetona)paladio(0) ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) es un complejo de paladio(0) muy soluble en disolventes orgánicos<sup>82</sup> que actúa como catalizador de muchas reacciones. Fue descubierta por Takahashi y colaboradores en 1970<sup>83</sup>. A pesar de que, aún hoy en día, su estructura en solución está sujeta a controversia, se sabe que la estructura cristalina depende del disolvente de cristalización y consiste principalmente en dos átomos de paladio coordinados a tres moléculas de dba, con una conformación *s-cis,trans*, en forma de puente, por lo que la fórmula molecular del complejo será  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ <sup>84</sup>. La coordinación alrededor del átomo de Pd se realiza con los dobles enlaces olefínicos de los ligandos. Se han encontrado otras estructuras relacionadas, como por ejemplo la  $\text{Pd}(\text{dba})_3$ <sup>80</sup>. En este caso, tan sólo uno de los enlaces C=C de la dba está coordinado al Pd. Los autores de este mismo estudio postulan la existencia de un equilibrio entre las estructuras  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  y  $\text{Pd}(\text{dba})_3$ , tal y como se muestra en la **figura 28**.

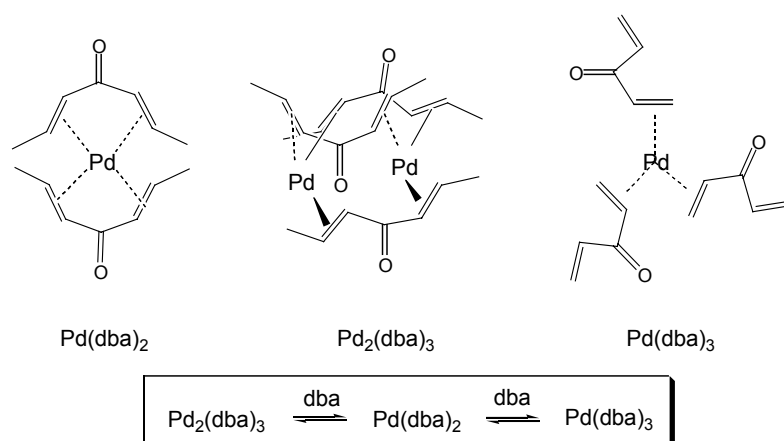
En la literatura se encuentran descritas diversas reacciones catalizadas por los complejos del tipo  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , en ausencia de fosfinas<sup>85</sup>. Ésto justifica el hecho de plantearnos como objetivo de la presente Tesis Doctoral la preparación de complejos de paladio(0) del tipo  $\text{Pd}_x(\text{dba-R}_F)_y$ , donde el ligando dibencilidenacetona está modificado mediante la introducción de cadenas perfluoroalquílicas  $\text{R}_F$ .

<sup>82</sup> Denmark, S.E.; Stavenger, R.A.; Faucher, A.M.; Edwards, J.P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375-3378.

<sup>83</sup> Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **1970**, 1065-1066.

<sup>84</sup> a) Pierpont, G.; Mazza, M.C. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2955-2959. b) Pierpont, G.; Mazza, M.C. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1891-1895.

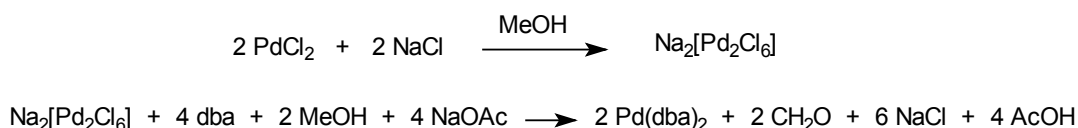
<sup>85</sup> Malleron, J.-L.; Fiaud, J.-C.; Legros, J.-Y. *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*; Academic Press, **1997**.



**Figura 28.** Diferentes estructuras de  $\text{Pd}_x(\text{dba})_y$ . Para visualizar mejor las especies se han omitido los fenilos.

### III.3.2. Resultados obtenidos en el intento de preparación de la bis(dibencilidenacetona)paladio(0) perfluoroalquilada, $\text{Pd}_x(\text{dba-R}_F)_y$

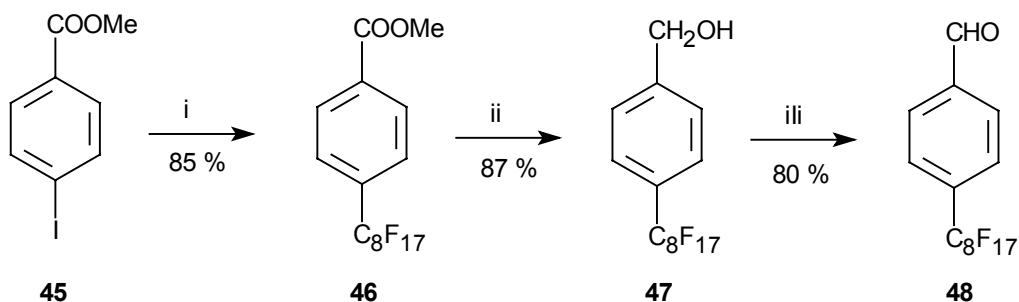
La síntesis del bis(dibencilidenacetona)paladio(0) es muy sencilla. Tal y como describe Takahashi en la primera preparación del complejo de  $\text{Pd}(\text{dba})_3$ <sup>86</sup>, la síntesis consiste en la mezcla de la **dba** con  $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  en el seno de metanol a 60°C, con posterior filtración y lavado del precipitado (**esquema 70**). Su estabilidad es muy elevada, de manera que puede ser almacenado por un largo período de tiempo.



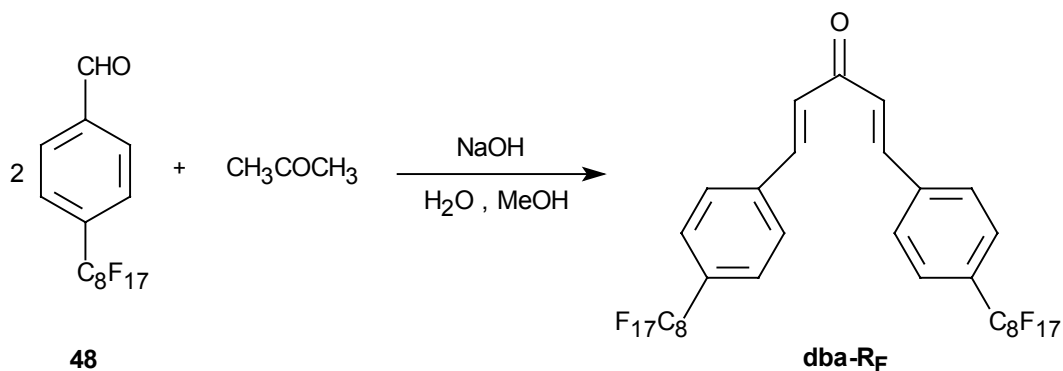
**Esquema 70.** Preparación de la bis(dibencilidenacetona)paladio(0).

Nos propusimos preparar el complejo de  $\text{Pd}(0)$  de un derivado polifluorado de la dibencilidenacetona, siguiendo el mismo método preparativo descrito por Takahashi. Se tuvo que preparar el ligando perfluoroalquilado, la 1,5-bis(4,4'-bis(perfluorooctil)fenil)-1,4-pentadien-3-ona (**dba-R<sub>F</sub>**), a través de la secuencia sintética que se representa en el **esquema 71**.

<sup>86</sup> a) Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **1970**, 1065-1066. b) Rettig, M.F.; Maitlis, P.M. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 110-111



Condiciones: i) Cu act., C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I, DMF, 130°C ii) LiAlH<sub>4</sub>, Et<sub>2</sub>O iii) MnO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, reflujo



**Esquema 71.** Ruta sintética para la preparación de la dibencilidenacetona perfluoroalquilada (**dba-R<sub>F</sub>**).

La perfluoroalquilación directa de 4-yodobenzaldehído, según el procedimiento clásico descrito por McLoughlin y Thrower<sup>87</sup>, tiene lugar con un rendimiento muy bajo de alrededor del 10 %. Mejores resultados se obtuvieron al reproducir la preparación de **48** descrita por Pozzi<sup>88</sup>, que se inició por acoplamiento entre 4-yodobenzoato de metilo, **45** y yoduro de perfluorooctilo con cobre activado en DMF a 130°C, que dio 4-perfluorooctilbenzoato de metilo, **46** (85% de rdt). La reducción del éster a alcohol con LiAlH<sub>4</sub> en éter etílico anhidro seguida de la oxidación a aldehído con MnO<sub>2</sub> en cloroformo produjo **48** (80% de rdt.). La condensación aldólica de **48** con acetona acabó la síntesis de **dba-R<sub>F</sub>**.

Para la preparación del complejo Pd(dba-R<sub>F</sub>)<sub>2</sub> seguimos el procedimiento descrito para la preparación del complejo Pd(dba)<sub>2</sub>, dibencilidenacetona paladio(0)<sup>89</sup> basado en la reducción de cloruro de paladio(II) con MeOH a 60°C y en presencia del ligando (**esquema 70**).

Cuando la reacción se realiza con la 1,5-bis(4,4'-bis(perfluorooctil)fenil)-1,4-pentadien-3-ona (**dba-R<sub>F</sub>**), no se obtiene el complejo esperado. En la reacción precipita un sólido negro, que se lavó con metanol y acetona.

<sup>87</sup> McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron*, **1969**, *50*, 8941.

<sup>88</sup> Pozzi, G.; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6145-6162.

Su espectro de resonancia magnética nuclear de protón no se observa ningún desplazamiento de las señales en el espectro, a diferencia de lo que sucede en el complejo Pd(dba)<sub>2</sub>, donde las señales de protones olefínicos se desplazan a campos más altos.

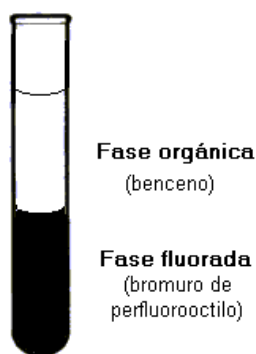
En el espectro de IR de Pd(dba)<sub>2</sub> la banda de tensión del carbonilo se desplaza hacia frecuencias más bajas (de 1651 cm<sup>-1</sup> en la dba libre a 1620 cm<sup>-1</sup> en la dba coordinada), y desaparece la banda a 983 cm<sup>-1</sup> correspondiente a δ [CH (trans)]. En cambio el espectro de IR del sólido obtenido por nosotros no presenta ningún desplazamiento de las bandas. Sí se observan las bandas correspondientes a la vibración del enlace C-F entre 1100 a 1300 cm<sup>-1</sup>. En definitiva, los espectros que se obtienen tanto de <sup>1</sup>H-RMN como de IR coinciden exactamente con los espectros del ligando, la **dba-R<sub>F</sub>**.

Sin embargo, el material obtenido contiene paladio, es soluble en disolventes fluorados y como se verá más adelante, muestra actividad catalítica. Estas observaciones nos hicieron pensar en la posibilidad de que se habían generado nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el ligando fluorado.

La **figura 29** muestra una mezcla bifásica formada por benceno/bromuro de perfluorooctilo que contiene las nanopartículas de Pd estabilizadas por la **dba-R<sub>F</sub>**. El material negro obtenido reside exclusivamente en la fase fluorada, es decir, es selectivamente extraído en la fase fluorada, mientras la fase orgánica permanece incolora. Además este sólido es redisolto o dispersado en una serie de disolventes perfluorados sin observarse en ningún caso aglomeración o precipitación del metal (Freon 113, Galden HT 135, bromuro de perfluorooctilo y FC-77); no siendo soluble en metanol, acetona, acetonitrilo y otros disolventes orgánicos convencionales. Aquellas dispersiones son relativamente estables no observándose ni precipitación ni cambios de color por un periodo de varios días. Los sólidos pueden ser redisolto sin observar cambios en sus propiedades coloidales.

---

<sup>89</sup> a) Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **1970**, 1065-1066. b) Rettig, M.F.; Maitlis, P.M. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 110-111.



**Figura 29.** Sistema bifásico formado por benceno (fase superior) y bromuro de perfluorooctilo (fase inferior). El color negro de la fase inferior indica que las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por la **dba-R<sub>F</sub>** son selectivamente extraídas en la fase fluorada. Además, no se distingue color en la fase orgánica.

En resumen, el proceso experimental de obtención de las nanopartículas de Pd(0) consiste en la reducción de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] en metanol a 60°C en presencia del estabilizador, la dibencilidenacetona perfluoroalquilada. La mezcla se agita durante unas horas a esta temperatura y a continuación se añade acetato sódico. Inmediatamente se produce la precipitación de un sólido negro que se filtra, se lava con metanol y acetona sucesivamente y se seca.

Otros lotes fueron preparados de la misma manera pero cambiando la relación molar entre **PdCl<sub>2</sub>:dba-R<sub>F</sub>** tal y como se indica en la **tabla 7**. En los cuatro casos se obtiene un sólido negro que presenta las mismas propiedades de solubilidad y el mismo aspecto. En la tabla se muestra el contenido de paladio, expresado en % (peso/peso), de los diferentes lotes, determinado por la técnica de ICP (*Inductively Coupled Plasma*) a partir de la muestra que ha sido previamente digerida con HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub> (“Baker Instra”).

En definitiva, el protocolo que hemos establecido en esta Tesis Doctoral para la caracterización de las nanopartículas incluye las siguientes etapas:

1. Registro del espectro IR
2. Registro del espectro <sup>1</sup>H-RMN
3. Punto de fusión
4. Microscopía Electrónica de Transmisión
5. Análisis Elemental de C, H, Heteroátomos, Cl y Pd.

Los espectros IR y <sup>1</sup>H-RMN permiten comprobar la presencia del estabilizador y que sólo existe éste y no hay nada más orgánico. El análisis elemental de C, H y heteroátomos permite confirmar la presencia única en la capa estabilizadora del producto elegido.

El análisis de cloro, cercano siempre a 0%, permite suponer que la especie de paladio es Pd(0). La relación **Pd:dba-R<sub>F</sub>** también se deduce de los valores del AE. El

### III.3. Resultados y discusión

porcentaje de flúor y de oxígeno se calcula a partir de los de C e H sabiendo ya que el único producto presente es el elegido como estabilizador.

Establecido este protocolo se operó de la misma manera en todos los casos. Los resultados se recogen en la **tabla 7**.

**Tabla 7.** Relaciones molares, análisis elemental y tamaño medio de partícula de los materiales coloidales obtenidos.

Lote	PdCl <sub>2</sub> : dba-R <sub>F</sub> <sup>a</sup>	Pd: dba-R <sub>F</sub> <sup>b</sup>	%C	%H	%Pd <sup>c</sup>	Suma (%) <sup>d</sup>	Nº átomos por partícula	diámetro (nm) <sup>d</sup>
1	0.53	1.15	32.15 32.19	1.17 1.09	9.94	96.96	2.2x10 <sup>2</sup>	3.95 ± 0.6
2	0.54	0.65	34.64 34.63	0.93 0.86	6.03	99.40	-----	---
3	4.65	4.00	27.42 27.50	0.72 0.76	30.08	104.14	4.7x10 <sup>2</sup>	5.1 ± 0.75
4	4.65	6.67	20.37 20.50	0.45 0.46	37.64	92.66	3.3x10 <sup>2</sup>	4.52 ± 0.9

<sup>a</sup> Relación molar utilizada en la preparación de las nanopartículas

<sup>b</sup> Relación molar encontrada en los coloides según el análisis elemental.

<sup>c</sup> Determinado por ICP

<sup>d</sup> Suma de % C+H+F+Pd+O para cada lote. % de Cl inferior al 1% en todos los casos.

<sup>e</sup> Tamaño medio de partícula determinado por TEM (diámetro ± desviación estándar)

Obsérvese que los resultados son coherentes porque la suma de los porcentajes medidos (C, H, Cl, heteroátomos, Pd) más los calculados (F, O) da siempre cercana al 100% para todos los lotes. Efectivamente, la **dba-R<sub>F</sub>** es la única especie que actúa como estabilizador de las nanopartículas de Pd(0). Del análisis elemental también se extrae la información de que, para el lote 1, una nanopartícula de Pd de 3.95 nm contiene un 87 % en peso de ligando **dba-R<sub>F</sub>** (lote 2, 94%, lote 3, 74%, lote 4, 55%).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirma la presencia de tales nanopartículas (4-5 nm). Las imágenes fueron tomadas a partir de una dispersión de las nanopartículas de Pd(0) en bromuro de perfluorooctilo, la cual se deposita sobre una rejilla de cobre que previamente ha sido recubierta por un film de carbono. Es necesario utilizar un medio de dispersión que tenga una tensión superficial baja para poder cubrir toda el área de la rejilla con la dispersión dando lugar a una capa fina y uniforme. Sin embargo, aunque se prepara la dispersión con bromuro de perfluorooctilo y en algunos experimentos con Freon 113, en la mayoría de los casos se obtienen zonas en la rejilla donde se acumula mucho material coloidal, por tanto hay mucha densidad electrónica y las imágenes no son demasiado claras. Las micrografías electrónicas obtenidas muestran evidencias de agregación que son consecuencia de la preparación de la muestra

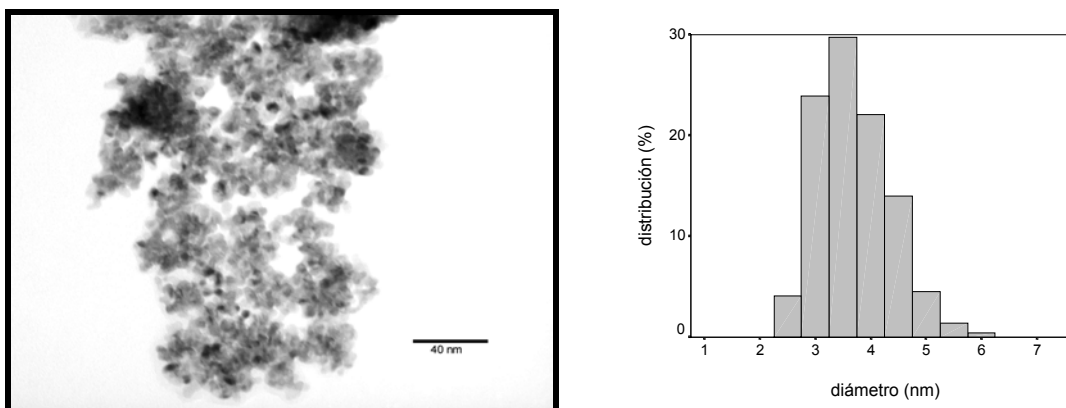


(evaporación de la fase continua hasta sequedad). Hay que tener en cuenta que la agregación del coloide en la dispersión será mucho menor que el que aparece en la imagen.

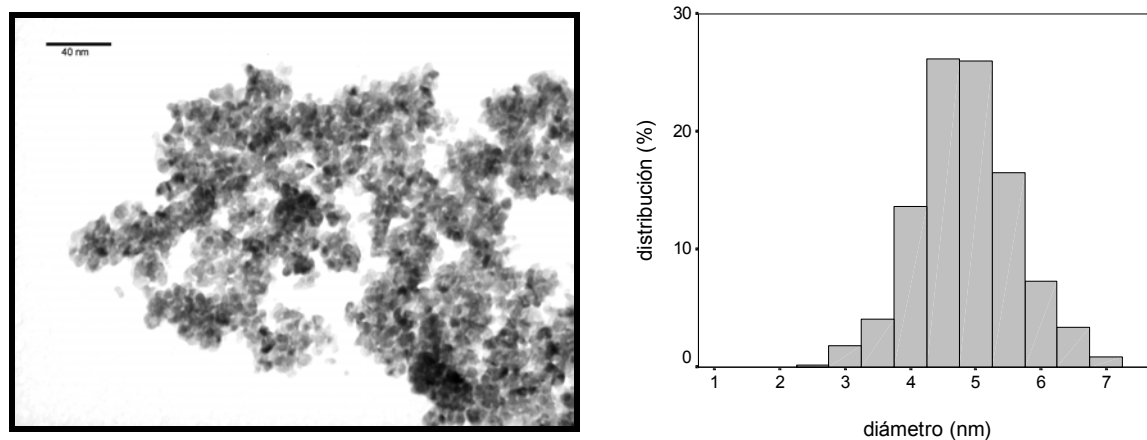
A partir de las imágenes de TEM se determina el tamaño medio de las partículas de los diferentes lotes. Las partículas generalmente tienen formas parejas y redondas. Un estudio estadístico de los datos requiere, como mínimo, medir alrededor de 300 partículas para tener una población representativa. En general se supone que los valores de los tamaños de nanopartículas medidas mediante el procedimiento de inmovilización sobre una rejilla de TEM corresponden bien con los que se presentan en solución.

Los diámetros medios de las nanopartículas ( $d$ ) se muestran en la **tabla 7**. Los valores de la desviación estándar ( $sd$ ) de las distribuciones indican claramente la existencia de una distribución estrecha de valores, es decir, hablamos de nanopartículas casi monodispersas en cuanto a su diámetro.

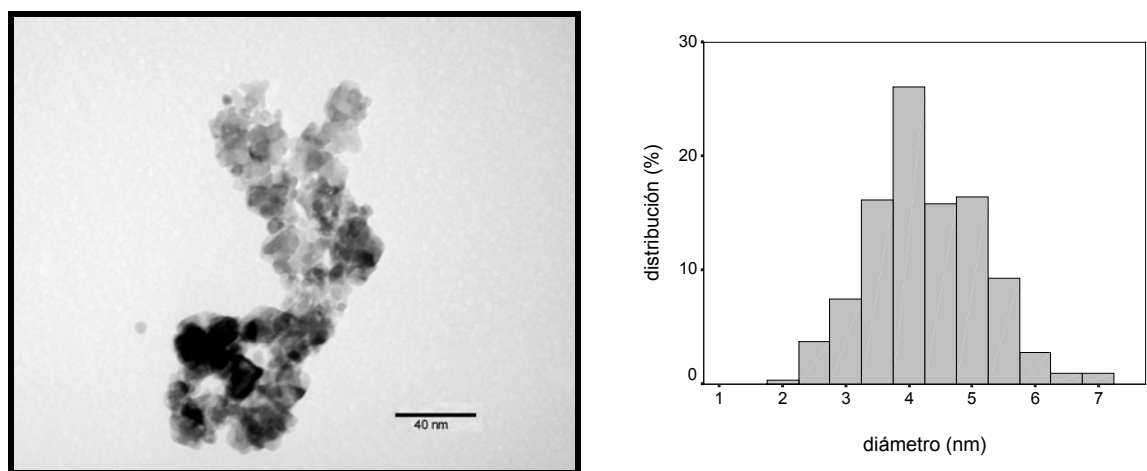
A continuación se muestran las imágenes TEM de los lotes 1 (**figura 30**), 3 (**figura 31**) y 4 (**figura 32**) junto con los histogramas que indican la distribución del tamaño de partícula de los coloides de Pd correspondiente a cada muestra.



**Figura 30.** Imagen TEM e histogramas de distribución del tamaño de partícula de los coloides de Pd  $\text{Pd}_n[\text{dba-R}_F]$  (lote 1)  $d = 3.95 \pm 0.6$  nm. La barra es equivalente a 40 nm.

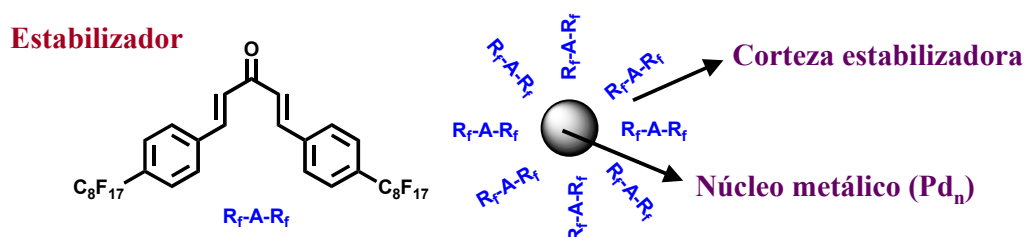


**Figura 31.** Imagen TEM e histogramas de distribución del tamaño de partícula de los coloides de Pd Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 3)  $d = 5.1 \pm 0.75$  nm. La barra es equivalente a 40 nm.



**Figura 32.** Imagen TEM e histogramas de distribución del tamaño de partícula de los coloides de Pd Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 4)  $d = 4.52 \pm 0.9$  nm. La barra es equivalente a 40 nm.

Teniendo en cuenta esta información se puede interpretar que los átomos de paladio forman un núcleo metálico que está rodeado de una serie de moléculas de dibencilidenacetona perfluoroalquilada, **dba-R<sub>F</sub>**, que estabilizan la estructura (**figura 33**). Debido a la disposición de las cadenas perfluoroalquílicas R<sub>F</sub>, las cuales se disponen hacia el exterior, las nanopartículas resultan solubles en disolventes perfluorados. El punto crucial para los sistemas coloidales estabilizados estéricamente por ligandos es tener las colas de los ligandos bien solvatados y que se extiendan en el disolvente. De esta manera proporcionan la fuerza repulsiva necesaria para vencer las atracciones de Van der Waals entre los clusters y ser estables como nanopartículas.



**Figura 33.** Esquema representativo de la disposición de las cadenas perfluoroalquílicas de la **dba-R<sub>F</sub>** alrededor del núcleo metálico que forman las nanopartículas de Pd(0).

Conociendo el diámetro de la partícula y la densidad del metal se puede calcular el número de átomos de paladio del núcleo metálico, a partir de la fórmula de la **figura 34**. En la **tabla 7** se recoge el resultado para los lotes 1,3 y 4.

$$\text{N}^\circ \text{ átomos de Pd} = \rho_{\text{Pd}} \frac{4/3 \pi r^3}{A_r} N_{\text{AV}}$$

$r$  = radio       $A_r$  = peso atómico       $\rho_{\text{Pd}}$  = densidad atómica

**Figura 34.** Fórmula matemática para calcular el número de átomos en una partícula metálica<sup>90</sup>.

Si tenemos en cuenta que en una partícula de 10 nm el 10% de los átomos están en la superficie de la partícula, y que en una nanopartícula de 1 nm de diámetro casi el 100% de los átomos están en la superficie, para uno de nuestros casos, por ejemplo el material del lote 3 que tiene un diámetro de 5.1 nm, aproximadamente unos 2400 átomos (ca. 50%) están en la superficie de la nanopartícula. Evidentemente, esta propiedad hace de este tipo de materiales unos catalizadores muy eficaces en multitud de reacciones<sup>91</sup>.

<sup>90</sup> Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir* **2001**, *17*, 2291-2293.

<sup>91</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Organometallics*, **2001**, *20*(22), 4524-4528.

### III.3.3. Estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de Pd(0)

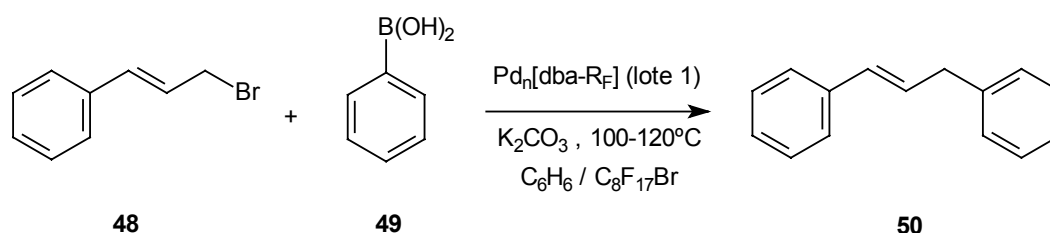
Teniendo en cuenta que el carácter coloidal de los materiales, gran área específica y estados y transiciones electrónicas únicas, era lógico esperar, como acabamos de sugerir en el apartado anterior, que estos materiales obtenidos presentaran una buena actividad catalítica.

Fueron ensayados en la reacción de Heck y en el acoplamiento cruzado de Suzuki en condiciones de catálisis bifásica fluorada.

En general, las reacciones se llevan a cabo en presencia de una mezcla de disolventes orgánico/perfluorado inmiscibles a temperatura ambiente, pero se convierten en una única fase cuando se calienta a una cierta temperatura, de manera que la reacción tiene lugar en una fase homogénea.

#### III.3.3.1. Actividad catalítica de Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] en acoplamientos cruzados de Suzuki.

En primer lugar se llevó a cabo la reacción entre bromuro de cinamilo, **48** y ácido fenilborónico, **49** en presencia de carbonato potásico anhidro como base y el catalizador Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 1) (esquema 72). El peso de catalizador introducido en la reacción corresponde a 0.0532 mmol de paladio (10.5 % molar con respecto al reactivo limitante). La bifase está formada por benceno y bromuro de perfluorotilo. La reacción se realiza a 100-120°C, temperatura a la cual las dos fases, que son inmiscibles a temperatura ambiente, forman una única fase y entonces tiene lugar la reacción de catálisis. Una vez acabada la reacción, la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se separan nuevamente las dos fases, que se decantan: por un lado, la fase orgánica se lava con agua, se seca y se evapora a presión reducida dando lugar al 1,3-difenilpropeno, **50**<sup>92</sup>, y por otro lado la fase fluorada que contiene el catalizador se reutiliza directamente en otro ciclo catalítico.



**Esquema 72.** Acoplamiento de Suzuki en presencia de Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 1).

De esta manera el procedimiento se repite hasta cinco veces consecutivas. En todos los experimentos se obtuvo el producto esperado con muy buenos rendimientos y una conversión del 100% (tabla 8). Además en cada caso, el catalizador se recupera cuantitativamente y se reutiliza sin ninguna manipulación adicional.

<sup>92</sup> El compuesto fue identificado por comparación de espectros de <sup>1</sup>H-RMN y análisis de CG con los correspondientes a una muestra patrón.

**Tabla 8.** Resultados de la reacción de Suzuki.

		Número de ciclo				
		1°	2°	3°	4°	5°
<b>Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 1) (10.5 % mol Pd)</b>	Tiempo (h)	15	7	7	7	7
	Rendimiento(%)	90	80	76	75	78
	TON	8.6	7.7	7.3	7.2	7.4

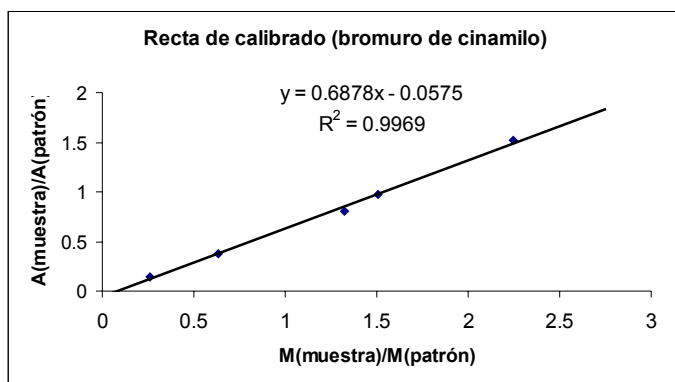
Evidentemente, de la información de la **tabla 8** se concluye que, a pesar de que los rendimientos de la reacción son altos, los valores de TON no son demasiado buenos. Con el objetivo de optimizar estos valores de TON y estudiar la evolución de la reacción se llevó a cabo un estudio posterior en presencia de menor cantidad de catalizador.

Para estudiar la evolución de la reacción se realizaron dos rectas de calibrado, una para el bromuro de cinamilo, **48** (**gráfico 1**) y otra para el producto de la reacción 1,3-difenilpropeno, **50** (**gráfico 2**). En cada caso se prepararon muestras patrón, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases, obteniéndose de esta manera las correspondientes rectas de calibrado. Las soluciones de referencia se preparan a partir de una cantidad conocida de patrón interno (undecano) y diferentes cantidades de muestra.

La técnica analítica escogida fue la cromatografía de gases (aparato Hewlett Packard Model 5890 serie II plus, columna HP-5 "cross linked" de Ph-Me silicona de 30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$  y detector de llama). El programa utilizado para este análisis fue el siguiente: T inyector = 210°C, T detector = 240°C, T inicial = 75°C, Tiempo inicial = 1 min., Velocidad = 15°C / min., T final = 240°C, Tiempo final = 11 min.

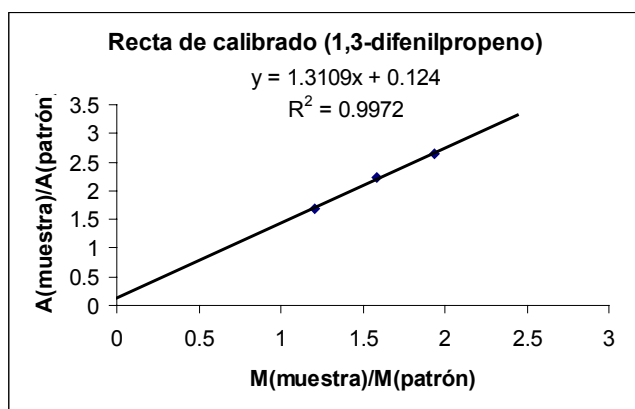
**Mm** = moles de muestra  
**Mpi** = moles patrón interno

**Am** = área muestra  
**Api** = área patrón interno



<b>Mm/Mpi</b>	<b>Am/Api</b>
0.2626	0.1449
0.635	0.3823
1.327	0.809
1.507	0.9716
2.249	1.5182

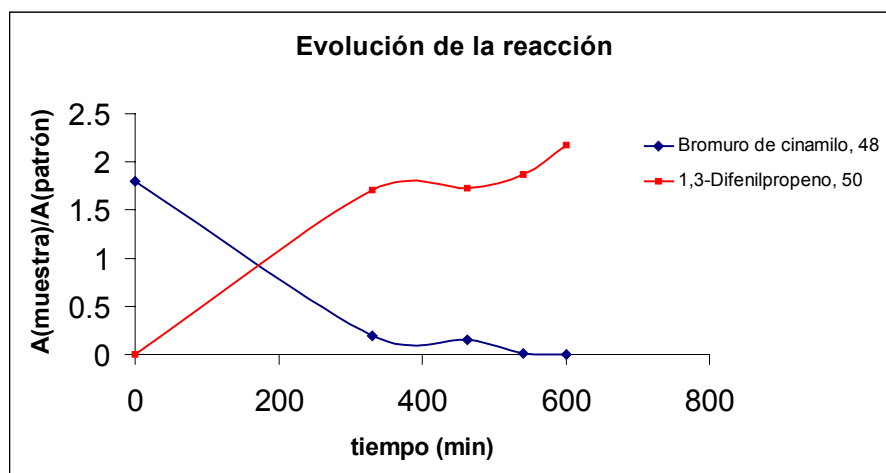
**Gráfico 1.** Recta de calibrado del bromuro de cinamilo, **48**



Mm/Mpi	Am/Api
1.2039	1.688
1.587	2.234
1.9387	2.650

**Gráfico 2.** Recta de calibrado del 1,3-difenilpropeno, **50**

A continuación se estudia la reacción. Se adiciona una determinada cantidad de patrón interno (undecano) al crudo de reacción y cada cierto tiempo se analiza por cromatografía de gases cómo desaparece el producto de partida y cómo aparece el producto final. Así se obtiene el gráfico de la **figura 35**.



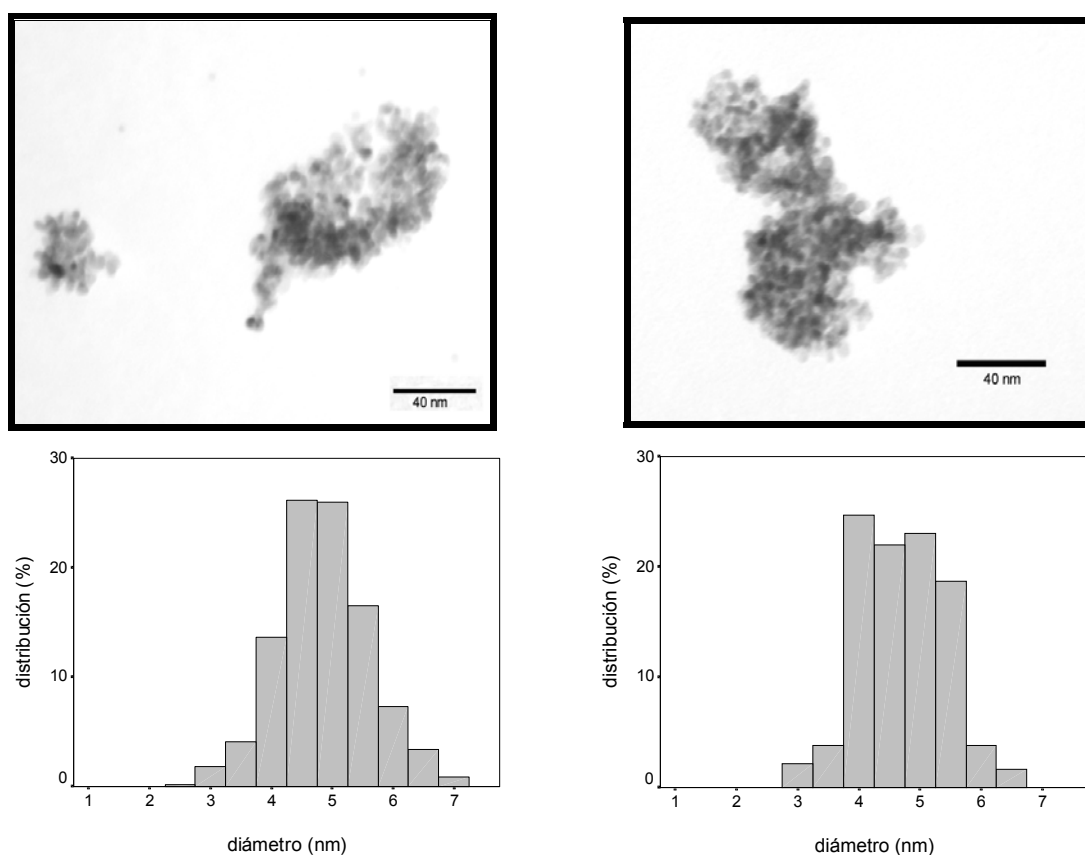
T(min)	A(pp)/Api	A(pf)/Api
0	1.80	0
330	0.196	1.7023
463	0.148	1.7237
540	0.0111	1.869
600	0	2.173

**Figura 35.** Evolución de la reacción de Suzuki con el tiempo.

En este caso, con un 0.278% molar de paladio con respecto al reactivo limitante, utilizando el material catalítico correspondiente al **Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>]** (lote 3), se calcula a partir de las rectas de calibrado el rendimiento de la reacción en un 60% (a las 10 horas de reacción), que equivale a un TON de 206 y un TOF de 21h<sup>-1</sup>.

Los resultados no son demasiado brillantes en términos de TON y TOF, pero si en cuanto a recuperación y reutilización del catalizador, además de haber obtenido resultados muy buenos en cuanto a rendimiento de producto final y sencillez metodológica.

Se obtuvo la imagen de TEM del material coloidal recuperado después de los cinco experimentos. En la **figura 36** se compara las imágenes de TEM de las nanopartículas recién obtenidas y el material coloidal recuperado y se comprueba que aproximadamente son iguales.



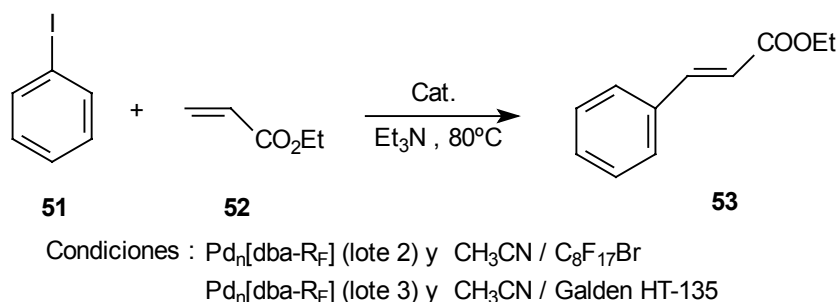
**Figura 36.** Comparación entre las imágenes TEM y los histogramas entre las nanopartículas **Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>]** lote 3 recién obtenidas (izquierda) y el material coloidal recuperado después de la catálisis (derecha). La barra es equivalente a 40 nm.

III.3.3.2. Actividad catalítica de Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] en reacciones de Heck

La reacción de Heck fue realizada entre yodobenceno, **51** y acrilato de etilo, **52** utilizando trietilamina como base y una mezcla de acetonitrilo / bromuro de perfluorooctilo a 80°C. El uso de trietilamina nos permite separarla fácilmente como hidroyoduro en la fase orgánica.

La reacción se lleva a cabo con el material coloidal Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (**lote 2**). El peso de material introducido en la reacción corresponde a 0.014 mmol de paladio (4.3% molar respecto al reactivo limitante) (**esquema 73**). El procedimiento experimental que se realiza en esta reacción es el siguiente: la reacción se da a 80°C, temperatura a la cual se observa una sola fase, cuando la reacción está terminada, se deja enfriar, se separan las dos fases y se decantan. La fase orgánica se lava con HCl 1M, se seca y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose el cinamato de etilo, **53**<sup>93</sup> en buen rendimiento. La fase fluorada que contiene el catalizador se reutiliza en otro experimento y así hasta cinco veces consecutivas sin pérdida de actividad catalítica. En la **tabla 9** se muestran los resultados obtenidos.

Se obtuvieron mejores rendimientos de cinamato de etilo, **53** a tiempos más cortos cuando se utiliza una mezcla de disolventes acetonitrilo / Galden<sup>®</sup> HT-135 y el Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (**lote 3**) como material catalítico (**esquema 73**, **tabla 9**). En este caso concreto, el peso de material introducido en la reacción corresponde a 0.212 mmol de paladio (31.8% molar de paladio respecto al reactivo limitante).



**Esquema 73.** Reacción de Heck entre yodobenceno, **51** y acrilato de etilo, **52**.

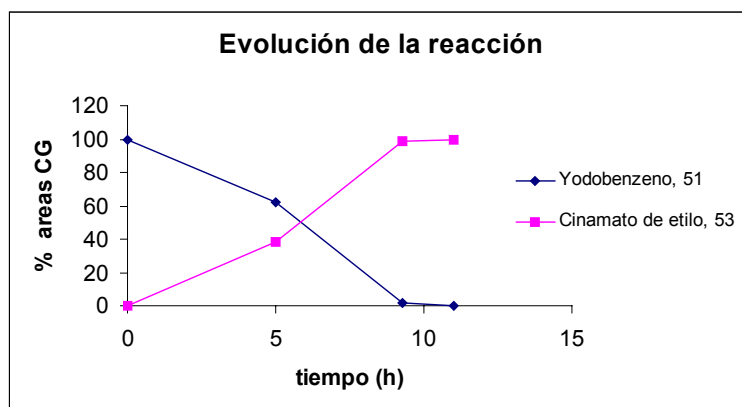
<sup>93</sup> El compuesto fue identificado por comparación del espectro de <sup>1</sup>H-RMN y análisis de CG con los correspondientes a una muestra patrón.



**Tabla 9.** Resultados de la reacción de Heck entre yodobenceno, **51** y acrilato de etilo, **52**.

		Número de ciclo				
		1°	2°	3°	4°	5°
<b>Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 2) (4.3 % mol Pd)</b>	Tiempo (h)	24	48	48	72	48
	Rendimiento (%)	49	65	70	71	67
	TON	11.3	15.3	16.4	16.7	15.8
<b>Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>] (lote 3) (31.8 % mol Pd)</b>	Tiempo (h)	6	7	5	6	7
	Rendimiento(%)	77	78	86	85	81
	TON	2.4	2.4	2.7	2.7	2.5

Como se puede apreciar los valores de TON no son demasiado altos. De nuevo, con el objetivo de optimizar estos valores de TON se llevó a cabo la reacción de Heck en presencia de menor cantidad de catalizador. Se repite la reacción entre yodobenceno, **51** y acrilato de etilo, **52** en presencia de trietilamina en una mezcla de acetonitrilo/Galden HT 135 a 110-120°C y utilizando como catalizador el **Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>]** (lote 3) con un 0.1% molar de paladio ( $2.826 \cdot 10^{-5}$  mol de Pd). Se obtiene el cinamato de etilo, **53** en un 92% de rendimiento al cabo de 11 horas y con un TON de 914. En el **gráfico 3** se muestra la evolución de la reacción para este último caso.

**Gráfico 3.** Evolución de la reacción de Heck. Plot de relación de áreas cromatográficas de yodobenceno, **51** y de cinamato de etilo, **53** versus tiempo.

En esta ocasión se obtiene un TON mayor, pero todavía muy inferior a algunos valores que se encuentran descritos en la bibliografía. Por ejemplo, Bradley<sup>94</sup> describe la reacción de Heck entre el 4-bromobenzaldehído y el acrilato de butilo catalizada por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por poli(vinilpirrolidona) donde el TON es

<sup>94</sup> Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J.S.; Blackmond, D.G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7621-7625.



**Tabla 10.** Resultados de la reacción de Heck con olefinas 1,2-disustituidas.

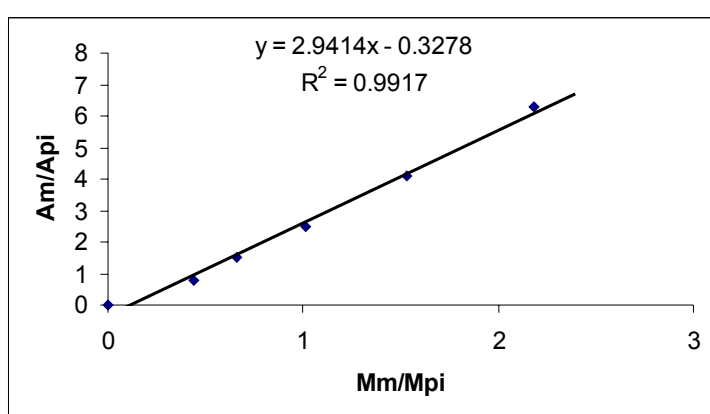
		Número de ciclo				
		1°	2°	3°	4°	5°
<b>3,3-difenil-2-propanoato de etilo, 55</b>						
<b>Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>]</b>	Tiempo (h)	96	96	96	120	96
<b>(lote 3)</b>						
<b>(65.3 % mol Pd)</b>	Rendimiento (%)	48	69	51	47	50
<b>3,3-difenilacrilonitrilo, 56</b>						
<b>Pd<sub>n</sub>[dba-R<sub>F</sub>]</b>	Tiempo (h)	96	120	120	120	168
<b>(lote 4)</b>						
<b>(39.5 % mol Pd)</b>	Rendimiento(%)	58	60	64	30	25

Con el objetivo de conocer el rendimiento de la reacción entre cinamato de etilo, **53**, y yodobenceno, **51**, se prepararon cinco muestras patrón, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases, obteniéndose la recta de calibrado de 3,3-difenil-2-propanoato de etilo, **55** (**gráfico 4**). Las soluciones patrón se prepararon a partir de una cantidad conocida de patrón interno (4-nitroveratrol) y diferentes cantidades de **55**.

La técnica analítica escogida fue la cromatografía de gases (aparato Hewlett Packard Model 5890 serie II plus, columna HP-5 "cross linked" de Ph-Me silicona de 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm y detector de llama). El programa de gases utilizado para este análisis fue el siguiente: T inyector = 210°C, T detector = 240°C, T inicial = 75°C, Tiempo inicial = 1 min., Velocidad = 15°C / min., T final = 240°C, Tiempo final = 11 min.

**Mm** = moles de muestra  
**Mpi** = moles patrón interno

**Am** = área muestra  
**Api** = área patrón interno



<b>Mm/Mpi</b>	<b>Am/Api</b>
0	0
0.659	1.5036
1.01	2.502
1.532	4.074
2.185	6.307

**Gráfico 4.** Recta de calibrado de 3,3-difenil-2-propanoato de etilo, **55**.

A partir de la recta de calibrado de 3,3-difenil-2-propanoato de etilo y de la relación de áreas cromatográficas entre **55** y el patrón interno se determina el rendimiento para cada uno de los ciclos (**tabla 11**).

**Tabla 11.** Relación de áreas cromatográficas entre **55** y el patrón interno y los rendimientos de reacción para cada ciclo.

Exp.	Tiempo (d)	Relación Am/Api	55 (%)
1	96	7.177	48
2	96	8.222	69
3	96	7.654	51
4	120	7.403	47
5	96	----	50

En el caso de la reacción de Heck entre cinamonitrilo, **54**, y yodobenceno, **51**, se cromatografió el crudo de reacción para purificar y cuantificar el rendimiento de **56** para cada experimento consecutivo.

En todos los casos las nanopartículas pueden ser recuperadas después de cada reacción y reutilizadas. La fase fluorada retiene el color negro del catalizador, mientras que la fase orgánica permanece incolora. No se detecta ni precipitación, ni floculación ni formación del espejo de paladio en el vidrio del balón. Aparentemente no se produce *leaching* de metal del catalizador.

En la mayoría de los casos no se observa disminución de la actividad catalítica del coloide después de los sucesivos ciclos de recuperación / reutilización.

En cambio en algunos ejemplos aparecidos en la literatura de catálisis utilizando complejos de coordinación típicos de Pd con ligandos del tipo fosfina perfluorados, se muestra una diferencia de más del 20 % en el rendimiento de la reacción después de reciclar el catalizador<sup>98</sup>.

Por otro lado, algunos coloides de Pd estabilizados descritos por otros autores muestran una tendencia a la desactivación tras el almacenamiento, sin embargo las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por la **dba-R<sub>F</sub>** no muestran un cambio apreciable en la actividad después de ser almacenadas.

También se comprueba la alta estabilidad de estas nanopartículas ya que las reacciones se llevan a cabo a temperaturas superiores a los 100°C.

---

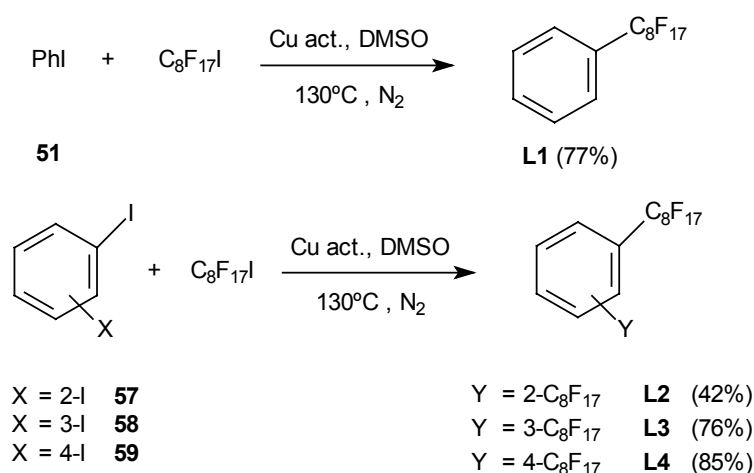
<sup>98</sup> Moineau, J., Pozzi, G., Quici, S., Sinou, D. *Tetrahedron Lett.* **1999** 40, 7683

### III.3.5. Otros posibles estabilizadores

A consecuencia de los resultados obtenidos, nos propusimos estudiar otras moléculas perfluoradas que potencialmente también pueden actuar como posibles estabilizadores de nanopartículas de Pd(0).

Nos planteamos elegir moléculas que presentaran en su estructura alguna de las partes de la dibencilidenacetona con el objetivo de saber qué era estrictamente necesario para estabilizar las nanopartículas y qué no lo era. De esta manera se ensayaron varias moléculas, todas ellas con cadenas perfluoroalquílicas y con otros grupos como olefinas, anillos aromáticos, carbonilos, etc...

Las primeras moléculas que se ensayaron fueron perfluorooctilbenceno, **L1**; 1,2-bis(perfluorooctilbenceno), **L2**; 1,3-bis(perfluorooctilbenceno), **L3**; 1,4-bis(perfluorooctilbenceno), **L4**. La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo a través del método clásico de perfluoroalquilación descrita por McLoughlin y Thrower<sup>99</sup> a partir de yoduros aromáticos y yoduros de perfluoroalquilo con cobre activado en DMSO a 130°C (esquema 75).



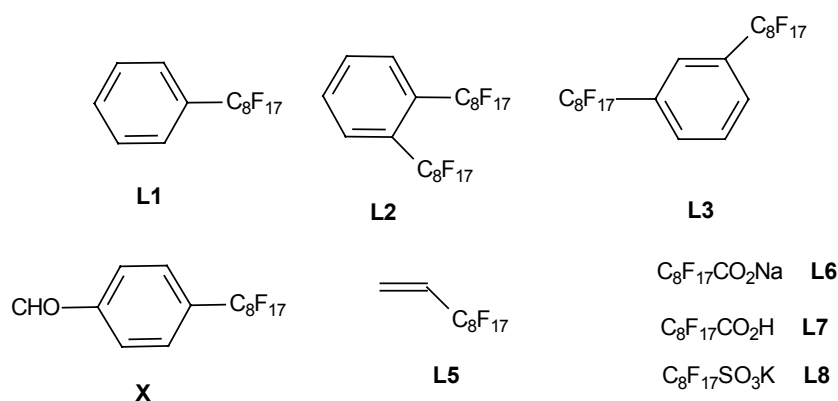
**Esquema 75.** Síntesis de derivados perfluorados del benceno.

También se ensayaron 4-perfluorooctilbenzaldehido, **48**, intermedio en la preparación de **dba-R<sub>F</sub>**, ácido heptadecafluorononaico, **L7**, su sal sódica, **L6**, 1H,1H,2H-perfluoro-1-deceno, **L5**, y perfluorooctansulfonato potásico, **L8**, asequibles comercialmente, los tres primeros de Fluorochem y el último de la firma Apollo.

<sup>99</sup> McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron*, **1969**, 25, 5921-5940.

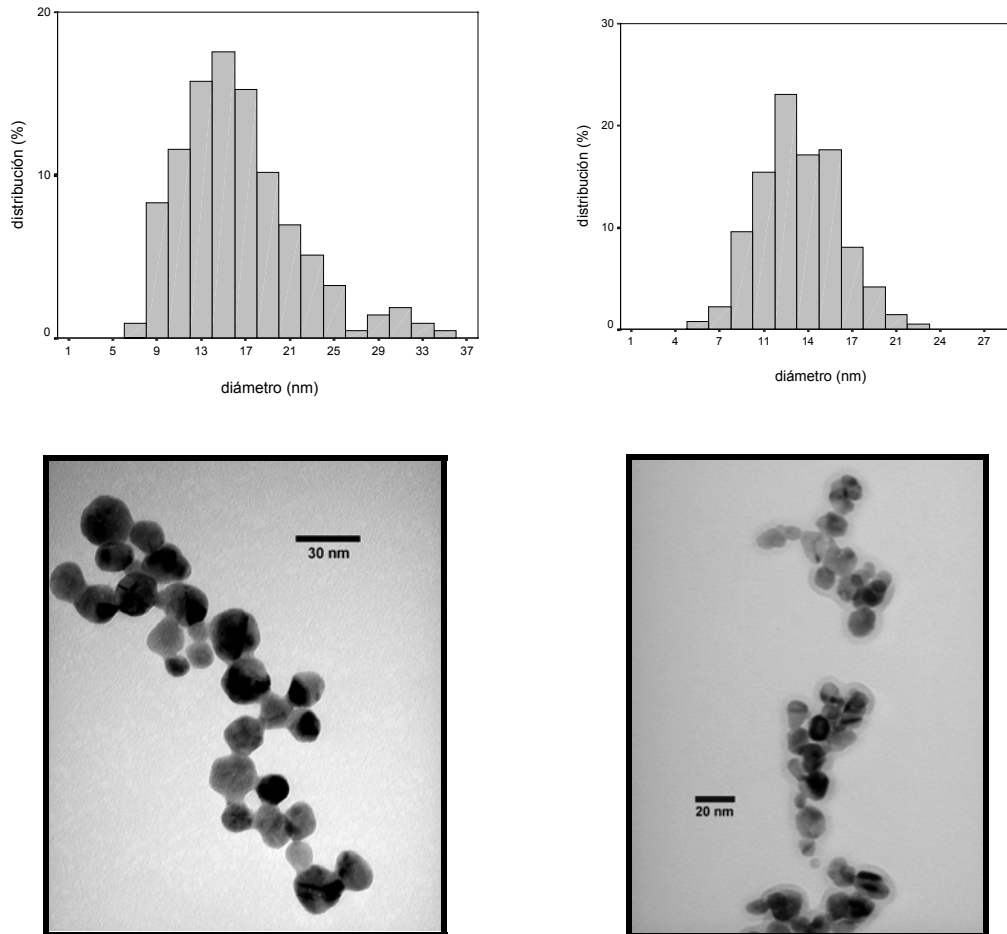
Todos ellos se probaron como estabilizadores siguiendo un protocolo análogo al desarrollado en el caso de la **dba-R<sub>F</sub>**. Una solución de hexacloropaladato sódico, Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], fue reducida con metanol a 60°C en presencia de los diferentes compuestos perfluorados. Sin embargo, de esta serie sólo el 1,4- bis(perfluorooctilbenceno, **L4** es capaz de estabilizar nanopartículas de Pd(0).

Con los ligandos **L1**, **L2** y **L3** se obtiene, después de la reducción, unos sólidos negros que no presentan parte orgánica (RMN, IR). Interpretamos que el sólido simplemente es paladio metal precipitado. Estos sólidos no son solubles en fases perfluorada.



**Figura 36.** Compuestos poli y perfluorados que no forman nanopartículas

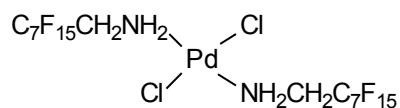
Como ya hemos comentado, el 1,4- bis(perfluorooctilbenceno, **L4** sí que es capaz de estabilizar nanopartículas de Pd(0) dando lugar a partículas poco monodispersas en un margen comprendido entre 10 y 20 nm de diámetro, mucho más grandes que las obtenidas en el caso de la dibencilidenacetona perfluorada, **dba-R<sub>F</sub>**. En la **figura 37** se muestran las imágenes TEM y los histogramas de distribución de tamaño de partícula. Los datos analíticos de las nanopartículas **Pd<sub>n</sub>L4** se resumen en la **tabla 11**. Se realizó la reducción del PdCl<sub>2</sub> con metanol a 60°C en presencia de **L4** con dos relaciones molares PdCl<sub>2</sub>/**L4** diferentes: exceso de paladio (PdCl<sub>2</sub>/**L4**=1.50) y exceso de ligando (PdCl<sub>2</sub>/**L4**=0.50). Obviamente los dos materiales poseen un porcentaje de Pd diferente: 16.51 y 5.91 % en peso. Por lo que respecta al diámetro medio de las nanopartículas en el caso de tener exceso de Pd, las nanopartículas son ligeramente más grandes. Estos sólidos forman dispersiones con los disolventes perfluorados bromuro de perfluorooctilo y Freon 113, pero sin embargo no son tan estables como en los casos anteriores. Con el tiempo se observa precipitación de partículas metálicas. Esto puede estar asociado al hecho de ser nanopartículas de un tamaño superior.



**Figura 37.** Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los coloides **Pd<sub>n</sub>L4 exceso Pd** (derecha, barra equivalente a 20 nm) y **Pd<sub>n</sub>L4 exceso L** (izquierda, barra equivalente a 30 nm).

Teniendo en cuenta los productos perfluorados disponibles y los datos extraídos de la bibliografía sobre tipos de productos más usados como estabilizadores, nos propusimos estudiar una amina alifática primaria fuertemente fluorada como posible ligando estabilizador. La 1*H*,1*H*-pentadecafluorooctilamina, **L9**, es comercial. De nuevo, de manera similar, una solución de Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], se reduce con metanol a 60°C en presencia de **L9**. Inmediatamente se observó la formación de un sólido amarillo insoluble en metanol, cloroformo, acetona y benceno y que se identificó como el complejo de la **figura 38** (74 % de rendimiento). Aparentemente el Pd(II) se coordina al nitrógeno de la amina perfluorada dando lugar a un complejo plano-cuadrado de configuración trans. En la bibliografía aparecen complejos de paladio muy estables que presentan un enlace Pd-N<sup>100</sup>. La mayoría de complejos de este tipo son [PdX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] donde X = haluro y L = amina. Estos complejos se preparan fácilmente por la adición de una amina a una solución acuosa de [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Normalmente se aísla el isómero trans. La existencia de estos complejos sugiere la estructura propuesta para la molécula obtenida.

Las vibraciones  $\nu(\text{Pd-Cl})$ <sup>101</sup> aparecen en el IR alrededor de 350-330 cm<sup>-1</sup>, concretamente la especie polimérica (PdCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> presenta la banda de vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  a 340 cm<sup>-1</sup>. Las vibraciones del enlace  $\nu(\text{Pd-N})$  aparecen entre 528-436 cm<sup>-1</sup> y son de poca intensidad. La especie trans-[PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] presenta una banda a 502 cm<sup>-1</sup>, mientras que el isómero cis de este complejo da bandas a 490 y 468 cm<sup>-1</sup>. Observando la zona baja del espectro del sólido obtenido, aunque el espectro no es de gran calidad, y comparándolo con el espectro de la amina libre **L9**, se observan algunas diferencias y la banda a 315 cm<sup>-1</sup>, que se podría asignar a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$ .



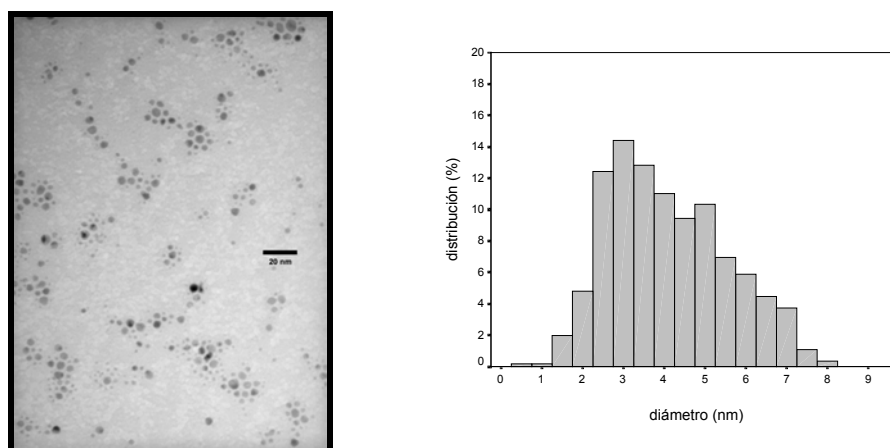
**Figura 38.** Complejo de Pd(II) coordinado con la amina perfluorado **L9**

El tratamiento posterior de este sólido con metanol a 60°C da lugar, finalmente, a las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por la amina (**tabla 11**). Este sólido se dispersa fácilmente en disolventes perfluorados como el bromuro de perfluorooctilo y el FREON 113 y la dispersión que forma es estable durante un periodo largo de tiempo sin dar lugar a la precipitación del metal ni a ningún cambio en su aspecto. En la **figura 39** se muestra la imagen TEM así como el histograma de la distribución de tamaño de partícula. Las imágenes que se obtienen en este caso son particularmente curiosas porque se observa una cierta ordenación de las partículas en forma hexagonal. El diámetro medio medido es de 4 nm con una desviación estándar de 1.5.

<sup>100</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9, Ed. Abel, E.W.; Stone, F.G.A.; Wilkinson, G., Pergamon, 1995.

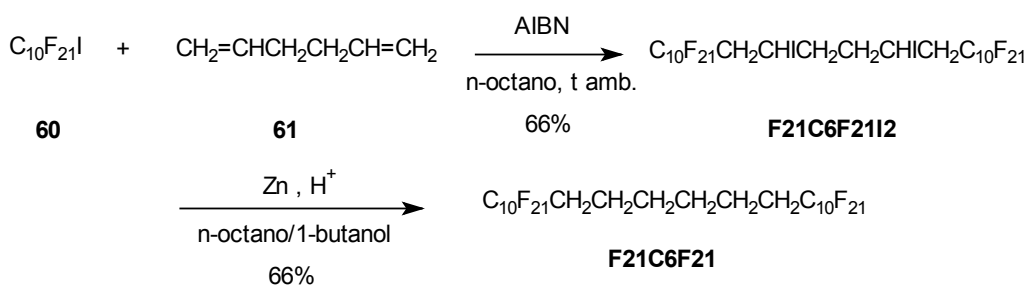
<sup>101</sup> a) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons, 1986. b) Adams, D.M. *Metal-Ligand and related vibrations*, Ed. 1967.





**Figura 39.** Imagen TEM e histograma de distribución de tamaño de partícula de los coloides **Pd<sub>n</sub>L9**.  $d = 4 \pm 1.5$  nm. La barra es equivalente a 20 nm.

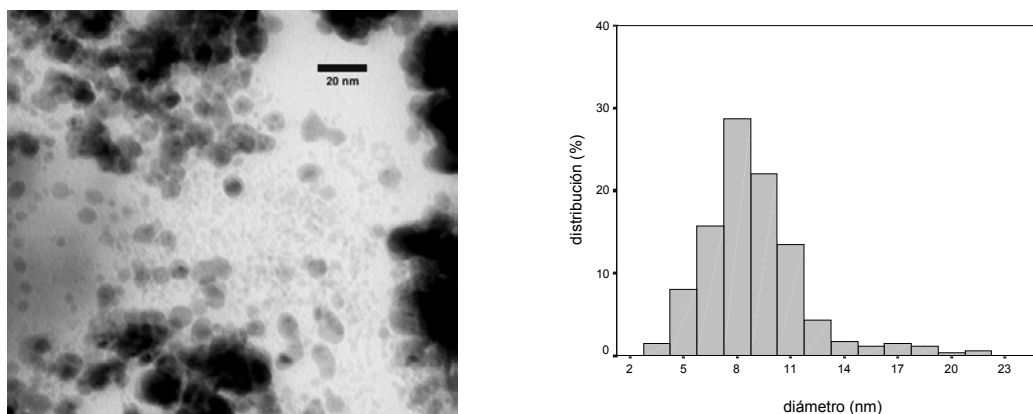
Rabolt y colaboradores<sup>102</sup> describen la síntesis y caracterización de una serie de oligómeros “triblock” semifluorados del tipo  $F(CF_2)_n(CH_2)_m(CF_2)_nF$  ( $F_nH_mF_n$  en nuestra anotación). Nos propusimos saber si este tipo de compuestos que carecen de grupo funcional podrían estabilizar las nanopartículas de Pd(0). Su preparación tiene lugar en dos pasos, en primer lugar una adición de yoduro de perfluoroalquilo  $F(CF_2)_nI$  a un dieno terminal (1,5-hexadieno o 1,7-heptadieno), y una subsiguiente deshalogenación para dar el correspondiente compuesto “triblock”. Siguiendo esta metodología se sintetizó **F21C6F21**, **L10** (esquema 76) en un 66 % de rendimiento.



**Esquema 76.** Síntesis de **F21C6F21**, **L10**.

Igual que en los casos anteriores, el compuesto semifluorado **L10** se disolvió en una solución de  $Na_2[Pd_2Cl_6]$  en metanol y se llevó a cabo la reducción a 60°C. Después de añadir acetato sódico precipita un sólido negro que se caracterizó como nanopartículas de Pd(0). En este caso el diámetro medio es de  $9 \pm 2.8$  nm. Son nanopartículas de tamaño mayor (**figura 40** y **tabla 11**).

<sup>102</sup> Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1806-1811.



**Figura 40.** Imagen TEM e histograma de distribución de tamaño de partícula de los coloides  $\text{Pd}_n\text{L10}$ .  $d = 9 \pm 2.8$  nm. La barra es equivalente a 20 nm.

**Tabla 11.** Caracterización de las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por los ligandos perfluorados **L4**, **L9**, **L10** y **L11**.

L	$\text{PdCl}_2:\text{L}^a$	$\text{Pd}:\text{L}^b$	% C	% H	% X <sup>c</sup>	% Pd <sup>d</sup>	Suma (%) <sup>e</sup>	Nº átomos	diámetro (nm) <sup>f</sup>
<b>L4</b>	1.50	1.72	23.89 23.97	0.39 0.30	---	16.51	99.17	$145 \times 10^3$	$16 \pm 5.3$
<b>L4</b>	0.50	0.54	27.35 27.21	0.46 0.49	---	5.91	100.35	$78 \times 10^3$	$13 \pm 3.0$
<b>L9</b>	0.50	4.00	10.84 10.89	0.33 0.55	1.47 1.41	46.49	91.44	$2.3 \times 10^3$	$4 \pm 1.5$
<b>L10</b>	1.00	0.35	26.76 26.71	0.88 0.85	---	3.15	99.05	$26 \times 10^3$	$9 \pm 2.8$
<b>L11</b>	2.26	2.85	17.34 17.39	0.63 0.55	7.96 8.12	27.50	98.01	---	---

<sup>a</sup> Relación molar utilizada en la preparación de las nanopartículas

<sup>b</sup> Relación molar encontrada en los coloides según el análisis elemental.

<sup>c</sup> % Heteroátomo correspondiente para cada caso.

<sup>d</sup> Determinado por ICP

<sup>e</sup> Suma de % C+H+F+Pd+O para cada lote. % de Cl inferior al 1% en todos los casos.

<sup>f</sup> Tamaño medio de partícula determinado por TEM (diámetro  $\pm$  desviación estándar)

En la bibliografía se encuentran varios casos de nanopartículas estabilizadas por alcanotiolatos. En 1994, el grupo de Schiffrin abrió nuevas posibilidades de investigación al descubrir un método para la preparación de nanopartículas de oro protegidas o

recubiertas con una capa de alcanotiolatos<sup>103</sup>. Este método consiste en la reducción de  $\text{AuCl}_4^-$  con borohidruro en presencia de dodecanotiol para formar racimos atómicos de oro recubiertos de una monocapa integrada por moléculas del tiol. Su preparación se puede extender sin problemas a otros metales, a otros alcanotioles con gran variedad de cadenas alifáticas ( $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ ), así como a disulfuros alquílicos<sup>104</sup>. La mayoría de ejemplos de nanopartículas metálicas estabilizadas por tioles corresponden a nanopartículas de oro, posiblemente por la afinidad de este metal a coordinar con el azufre. De esta manera se describen nanopartículas de oro estabilizadas por ciclodextrinas funcionalizadas con grupos tiol<sup>105</sup>, dendrímeros terminados en  $\text{SH}$ <sup>106</sup> y carbohidratos tiolados<sup>107</sup>.

Pocos casos de nanopartículas de Pd estabilizadas por tioles se encuentran en la bibliografía. Un ejemplo es el caso descrito por Kaifer<sup>108</sup> quien prepara nanopartículas de Pd, y también de Pt, por reducción con  $\text{BH}_4^-$  en presencia de una ciclodextrina tiolada que actúa como estabilizador.

Por otro lado, y mucho más relacionado con nuestro trabajo, se encuentra descrita recientemente en la literatura, la preparación de nanopartículas de plata<sup>109</sup> y de oro<sup>110</sup> estabilizadas por tioles polifluorados del tipo  $\text{F}-(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  ( $n= 6, 8$ ). Concretamente, como ya se ha comentado en la introducción del presente capítulo, Yonezawa y colaboradores preparan nanopartículas de Au a partir de la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en etanol con  $\text{NaBH}_4$  en presencia de *1H,1H,2H,2H*-perfluorodecanotiol y de *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctanonotiol como estabilizadores. Tal y como describe en este artículo, la superficie de las nanopartículas de Au están densamente recubiertas de moléculas del estabilizador orientadas radialmente. Estas nanopartículas son fácilmente dispersadas en un medio fluorado tal como  $\text{C}_6\text{F}_6$ , perfluorobutilalquiléteres, etc... gracias a la disposición de las cadenas perfluoroalquílicas hacia la superficie.

Hasta el momento los alquiltioles habían sido ampliamente utilizados para preparar nanopartículas metálicas lipofílicas y/o solubles en agua. Sin embargo, en el momento de iniciar nuestro estudio, no existía ningún trabajo de nanopartículas solubles en una fase fluorada. El uso de ligandos estabilizadores modificados con cadenas perfluoroalquílicas nos ofrece una particular organización de las nanopartículas, debido a la baja tensión superficial y a la inmiscibilidad que presentan estos compuestos en una fase orgánica convencional. Este tipo de ligandos fluorados aumentan la solubilidad de las nanopartículas en  $\text{CO}_2$  supercrítico y en disolventes fluorados.

<sup>103</sup> Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1994**, 801-802.

<sup>104</sup> Templeton, A.C.; Wuelfing, W.P.; Murray, R.W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27-36.

<sup>105</sup> Sun, L.; Crooks, R.M.; Chechik, V. *Chem. Commun.* **2001**, 359-360.

<sup>106</sup> Schmid, G.; Meyer-Zaika, W.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Majoral, J-P.; Caminade, A-M.; Turrin, C-O. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1693-1697.

<sup>107</sup> De la Fuente, J.M.; Barrientos, A.G.; Rojas, T.C.; Rojo, J.; Cañada, J.; Fernández, A.; Penadés, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2257-2261.

<sup>108</sup> Alvares, J.; Liu, J.; Román, E.; Kaifer, A.E. *Chem. Commun.* **2000**, 1151-1152.

<sup>109</sup> a) Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 140-142. b) Shah, P.; Holmes, J.D.; Doty, C.; Johnston, K.P.; Korgel, B.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4245-4246.

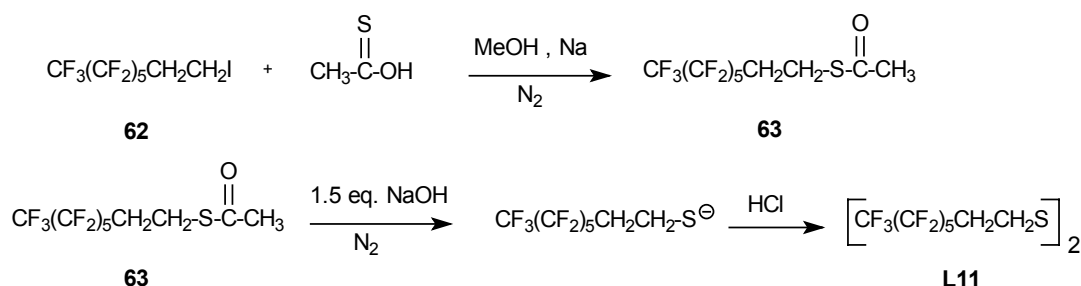
<sup>110</sup> Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir* **2001**, 17, 2291-2293.

### III.3. Resultados y discusión

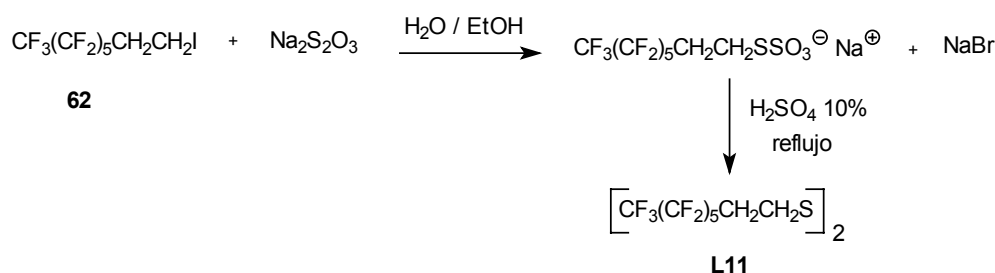
Los *n*-alcanotioles semifluorados conteniendo cadenas del tipo F-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> con *n* = 4, 6, 8, 10 y *m* = 2, 11 han sido preparados mediante varios métodos sintéticos<sup>111</sup>. En todos los casos el producto de partida es el correspondiente yoduro. Para la síntesis del tiol deseado, 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorodecanotiol (*n* = 6, *m* = 2), se ensayaron varios de estos métodos, los cuales se muestran en el **esquema 77**. Por los tres métodos se obtuvo el disulfuro [CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>, **L11**.

Los disulfuros pueden ser reducidos a tioles con agentes de reducción suaves tal como Zn en HCl o Zn en AcOH. De manera que intentamos la reducción de **L11** con estos dos métodos e incluso con NaBH<sub>4</sub>, pero una vez más sin éxito. En ningún caso se observó la banda a 2600-2500 cm<sup>-1</sup> en el espectro de IR, típica de la vibración del enlace S-H.

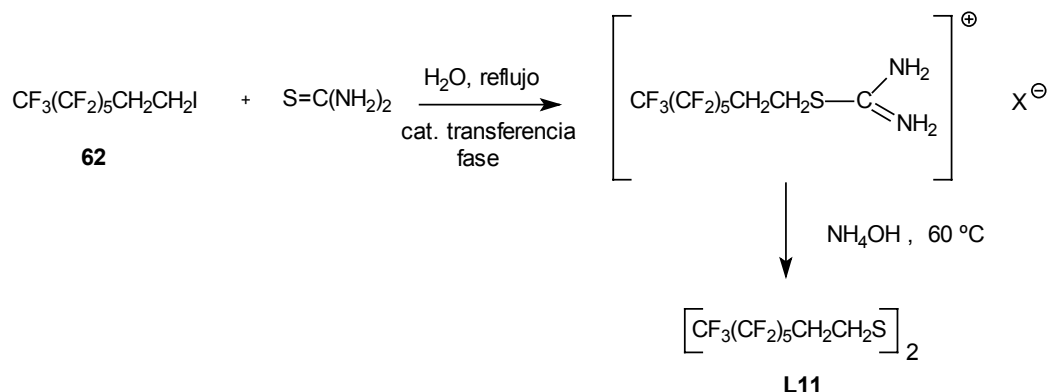
#### Vía ácido tioacético



#### Vía Sal de Bunte



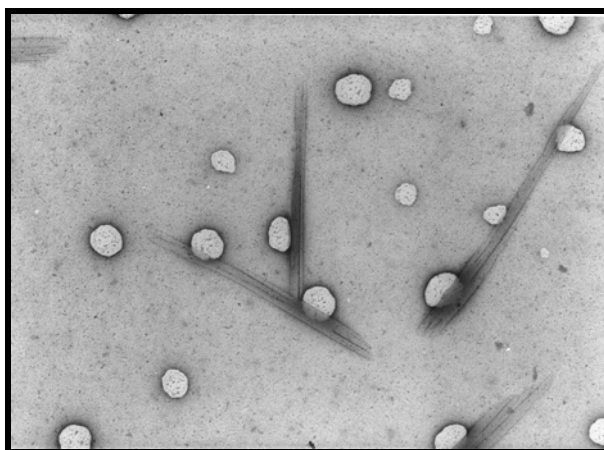
#### Vía tiourea



**Esquema 77.** Métodos de obtención del tiol polifluorado.

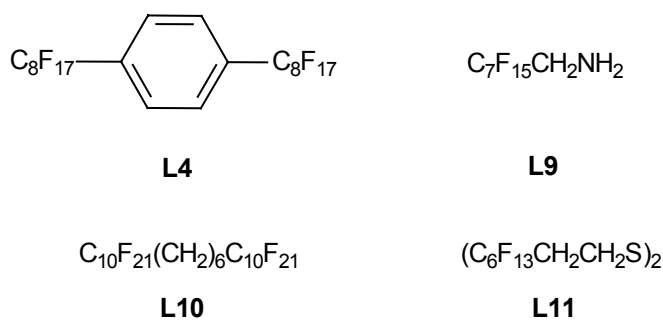
<sup>111</sup> Calas, C.N.; Blancou, H.; Commeyras, A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 173-183.

Ante la imposibilidad de obtener el tiol, decidimos utilizar directamente el disulfuro **L11** como el agente estabilizador. El disulfuro semifluorado **L11** se disuelven en una solución de  $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$  en metanol y se lleva a cabo la reducción a  $60^\circ\text{C}$ . Después de añadir acetato sódico precipita un sólido negro que se identifica y caracteriza como nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por **L11**. Los datos analíticos se encuentran resumidos en la **tabla 11**. La imagen TEM que se obtiene es compleja y difícil de interpretar (**figura 41**).



**Figura 41.** Imagen TEM de los coloides  $\text{Pd}_n\text{L11}$ .

En la **figura 42**, a modo de resumen, se muestran los estabilizadores fluorados ensayados que dieron lugar a la formación de nanopartículas de Pd(0).



**Figura 42.** Ligandos perfluorados que sí forman nanopartículas.<sup>112</sup>

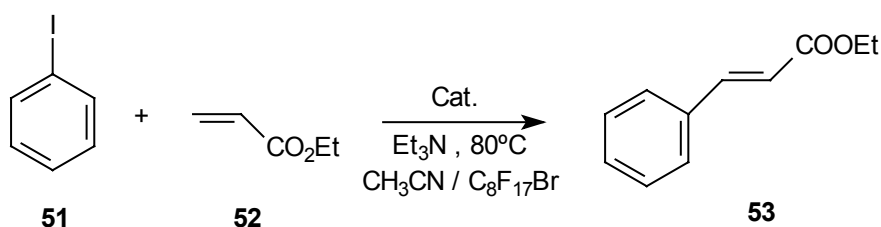
Igual que en el primer caso de nanopartículas estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, **dba-R<sub>F</sub>**, la estabilización de estos sistemas coloidales por adsorción de compuestos polifluorados en la superficie se puede justificar por dos efectos. En primer lugar, la presencia de los compuestos polifluorados en la superficie del coloide provoca un descenso en la interacción atractiva entre las partículas de forma que el coloide se estabiliza. Y en segundo lugar, la aparición de una interacción repulsiva o estérica que modifica la energía de interacción. Esta interacción provoca un efecto osmótico, ya que se produce un aumento local de moléculas polifluoradas en una

<sup>112</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.*, **2002**, 60-61.

zona de interpenetración, lo que origina en el caso de un buen disolvente, un flujo del mismo hacia esta zona facilitando el alejamiento de las cadenas de los ligandos. De manera que estas disoluciones coloidales son estables por un periodo relativamente largo.

### III.3.6. Estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas con L4, L9, L10, y L11

Al igual que se había hecho en el caso de las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, **dba-R<sub>F</sub>**, se estudió la actividad catalítica de los materiales coloidales obtenidos a partir de los ligandos **L4**, **L9**, **L10**, y **L11**. Para ello se llevó a cabo la reacción de Heck entre el acrilato de etilo, **52** y yodobenceno, **51** en presencia de trietilamina y una cantidad catalítica del material obtenido en cada caso (**esquema 78**). La reacción se realizó en condiciones de catálisis bifásica fluorada, con una bifase formada por CH<sub>3</sub>CN y C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>Br. Una vez la reacción se da por terminada, el sistema se lleva a temperatura ambiente de nuevo e inmediatamente se forman dos fases: la orgánica que ahora contiene el producto de la reacción y la fluorada que disuelve el catalizador. Sin embargo, en todos los casos ensayados, después de darse la reacción, el catalizador pierde su solubilidad en la fase fluorada y se queda en la interfase entre el acetonitrilo y el bromuro de perfluorooctilo. En todos los casos la reacción da lugar al producto de acoplamiento de Heck en buenos rendimientos, pero el sistema catalítico coloidal no se puede reutilizar. Los resultados de los ensayos de catálisis se resumen en la **tabla 12**.



Cat : Pd<sub>n</sub>[L4] ó Pd<sub>n</sub>[L9] ó Pd<sub>n</sub>[L10] ó Pd<sub>n</sub>[L11]

**Esquema 78.** Reacción de Heck entre el yodobenceno, **51** y acrilato de etilo, **52**, en presencia de diferentes sistemas coloidales.

**Tabla 12.** Resumen de los resultados obtenidos en los estudios de catálisis.

Exp.	Cat.	Producto(%)
1	Pd <sub>n</sub> [L4] (exceso Pd)	60
2	Pd <sub>n</sub> [L4] (exceso L)	50
3	Pd <sub>n</sub> [L9]	52
4	Pd <sub>n</sub> [L10]	44
5	Pd <sub>n</sub> [L11]	46

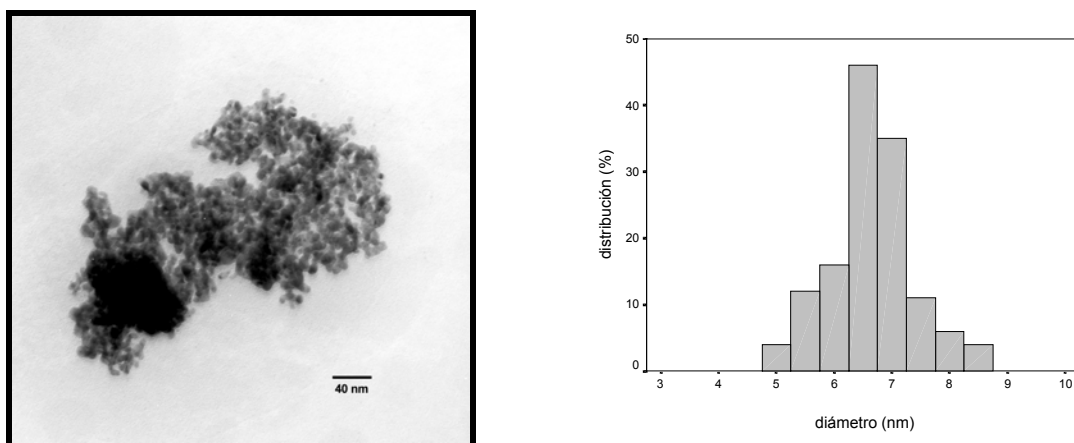
### III.3.7. Otros ligandos altamente perfluorados

No tenemos respuesta a una pregunta: ¿Qué hace que unos compuestos perfluoroalquilados sean buenos estabilizantes de nanopartículas y otros no? Esta capacidad puede estar total o parcialmente asociada al grupo funcional y seguramente es así para la amina **L9** y el disulfuro **L11**, y tal vez para la **dba-R<sub>F</sub>**. Pero en el alcano polifluorado **L10** o en el derivado **L4** las cadenas fluoradas son determinantes. Además, ¿por qué el 1,4-bis(perfluorooctil)benzeno, **L4** es buen estabilizador y los isómeros 1,2- y 1,3- (**L2** y **L3**) no lo son?

Para intentar aclarar estas cuestiones pensamos en probar ligandos con más carga de flúor, algunos de los cuales habían sido sintetizados en el segundo capítulo de la presente Tesis Doctoral.

Ya que con la amina perfluoroalquílica **L9** los resultados obtenidos eran buenos, se intentó la preparación de nanopartículas de Pd(0) en presencia de la anilina perfluorada, 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina **L12**. Esta molécula presenta 51 átomos de flúor, es decir, posee un 72% en peso de flúor. Este contenido de flúor de la molécula es suficientemente alto como para ser una buena candidata para ser capaz de estabilizar y solubilizar nanopartículas de Pd(0).

Efectivamente, al realizar la reducción del Pd(II) en metanol a 60°C en presencia de **L12** se obtiene un sólido negro que corresponde a Pd coloidal estabilizado por la anilina y sus cadenas perfluoradas. Este material presenta todas las características propias de las nanopartículas. El sólido forma dispersiones en medios perfluorados. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirma la presencia de nanopartículas monodispersas (6.55 nm de diámetro, **figura 43**).

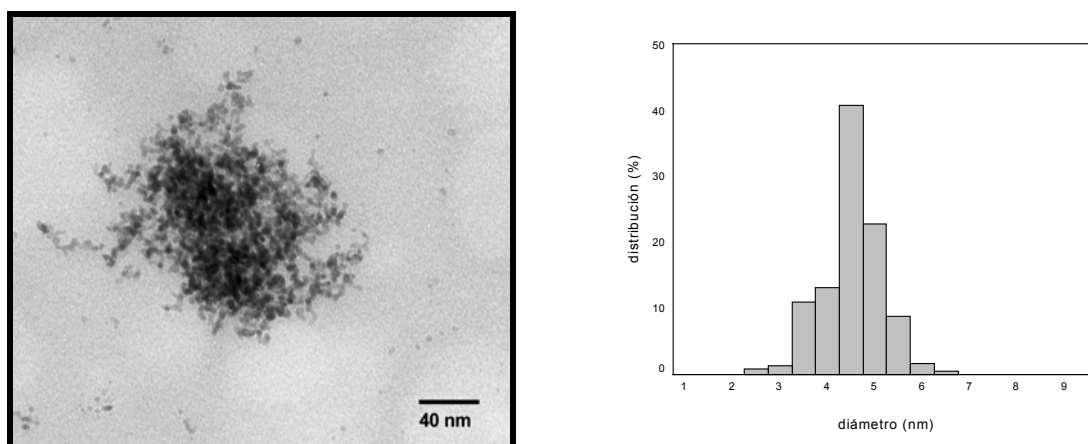


**Figura 43.** Imagen TEM e histograma de distribución de tamaño de partícula de los coloides Pd<sub>n</sub>L12.  $d = 6.55 \pm 0.68$  nm. La barra es equivalente a 40 nm.

Por otro lado, en vista a los resultados obtenidos con los derivados polifluorados del benceno **L1**, **L2**, **L3** y **L4**, nos propusimos ensayar la preparación de nanopartículas de Pd(0) utilizando como estabilizador 1,3,5-tris(perfluorooctil)benceno, **L13**. Esta molécula contiene 51 átomos de flúor (ca. 73%). Para la preparación de **L13** se realizó la reacción de perfluoroalquilación de 1,3,5-triyodobenceno, **60**, mediante el método de McLoughlin y Thrower con cobre en DMSO a 130°C sin éxito. Fue necesario repetir la reacción con 1,3,5-tribromobenceno, **62** para obtener **L13** en un 23% de rendimiento. Se llevó a cabo la reducción de PdCl<sub>2</sub> con metanol a 60°C y se obtuvo un sólido negro relativamente soluble en Freon 113. En este caso la dispersión formada es estable por un corto periodo de tiempo, precipitando parte del sólido en solución. La imagen TEM obtenida es de mala resolución no pudiendo realizar el histograma de distribución del tamaño de las partículas, aunque el diámetro parece ser de unos 10 nm. Además se obtuvieron valores de % de Pd en las nanopartículas muy dispersos.

Como ya se ha visto en la introducción de este tercer capítulo es habitual encontrar nanopartículas metálicas estabilizadas por polímeros. Por esta razón decidimos ensayar la obtención de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el oligómero, **33** que había sido sintetizado en la segunda parte de la presente Tesis Doctoral.

El primer caso ensayado fue la reducción del PdCl<sub>2</sub> con metanol a 60°C en presencia del oligómero **33** o **L14**. Como en los casos anteriores se obtiene un sólido negro que es fácilmente dispersable en disolventes perfluorados y que también presenta todas las características de los materiales coloidales anteriormente preparados. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirma la presencia de nanopartículas monodispersas (4.75 nm de diámetro, **figura 44**).



**Figura 44.** Imagen TEM e histograma de distribución de tamaño de partícula de los coloides Pd<sub>n</sub>L14.  $d = 4.75 \pm 0.62$  nm. La barra es equivalente a 40 nm.



**Tabla 13.** Relación molar, análisis elemental y tamaño medio de partícula de los materiales coloidales obtenidos **Pd<sub>n</sub>L12**, **Pd<sub>n</sub>L13**, y **Pd<sub>n</sub>L14**.

L	PdCl <sub>2</sub> : L <sup>a</sup>	Pd:L <sup>b</sup>	%C	%H	%N	%Pd <sup>c</sup>	Suma (%) <sup>d</sup>	Nº átomos	Diámetro (nm) <sup>e</sup>	
<b>L12</b>	1.15	0.84	25.37	0.23	1.04	6.33	100.97	10x10 <sup>3</sup>	6.55 ± 0.68	
			25.41	0.32	1.15					
<b>L13</b>	3.03	3.89	14.03	0.28	--	16.17	68.31	----	-----	
		6.07	14.07	0.25		25.19				77.33
		9.63				39.95				92.09
<b>L14<sup>f</sup></b>	8.32	11.78	31.32	2.18	2.26	23.64	94	3.8x10 <sup>3</sup>	4.75 ± 0.62	
			31.18	2.14	2.38					

<sup>a</sup> Relación molar utilizada en la preparación de las nanopartículas

<sup>b</sup> Relación molar encontrada en los coloides según el análisis elemental.

<sup>c</sup> Determinado por ICP

<sup>d</sup> Suma de % C+H+F+Pd+O para cada lote. % de Cl inferior al 1% en todos los casos.

<sup>e</sup> Tamaño medio de partícula determinado por TEM (diámetro ± desviación estándar)

<sup>f</sup> Calculado suponiendo una n=9 para el oligómero.

En la **tabla 13** se recogen los resultados del análisis elemental de los últimos casos de nanopartículas de Pd(0) presentados. Para **L12** y **L14** se confirma (IR y <sup>1</sup>H-RMN) que toda la parte orgánica del compuesto es debida a las moléculas de ligando perfluorado. De esta manera a partir del análisis elemental, se puede calcular el % de flúor en el material. La suma de todos los porcentajes (C, H, N, F y Pd) da aproximadamente 100. Estos resultados confirman que el compuesto polifluorado es la única especie que actúa como estabilizador de las nanopartículas de Pd (0).

Actualmente se están realizando más ensayos de estabilización de nanopartículas de Pd en presencia de los oligómeros 34 y 35.