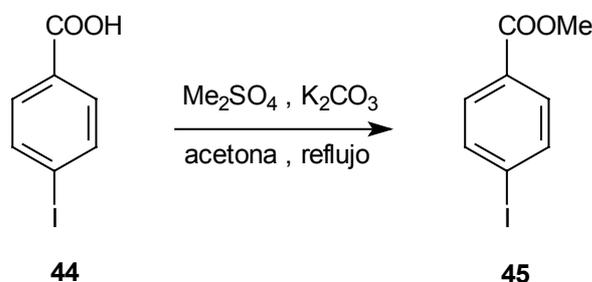


DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DEL CAPÍTULO III

III.4.1. PREPARACIÓN DE COMPUESTOS PERFLUOALQUILADOS

III.4.1.1. Preparación de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_FIII.4.1.1.1. 4-Yodobenzoato de metilo, **45**

En un balón de tres bocas de 250 mL de capacidad provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo, se introducen 10.0 g (0.0403 mol) de ácido 4-yodobenzóico, **44**, 7.30 g (0.0524 mol) de carbonato de potasio y 100 mL de acetona. A continuación se adicionan 6.60 g (0.0524 mol) de sulfato de dimetilo. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 48 horas. Se comprueba la desaparición del producto de partida por CCF. El crudo de reacción se reparte entre éter etílico y agua. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose 9.31 g de **45** (0.036 mol, 88 % de rdto.).

4-yodobenzoato de metilo, **45**

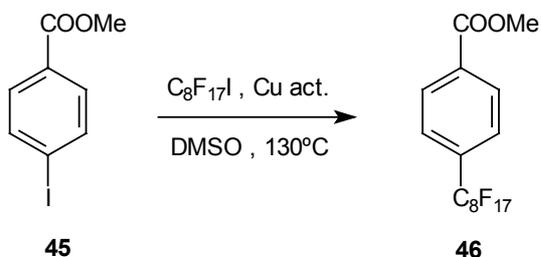
C₈H₇IO₂: PM= 262.04 g/mol

P.f. = 111-113 °C

Tr= 5.836 min. Condiciones CG= 100/1/15/240/10

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.88 (s, 3H, OCH₃); 7.71 (d, J= 8.6 Hz, 2Harom), 7.78 (d, J= 8.6 Hz, 2Harom).

IR (film) ν (cm⁻¹): 2947, 1713, 1582, 1437, 1391, 1284, 1195, 1111, 1003, 753.

III.4.1.1.2. 4-Perfluorooctilbenzoato de metilo, **46**

En un balón de dos bocas de 25 mL de capacidad, provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo y atmósfera de nitrógeno, se mezclan 1.32 g (5.027

mmol) de 4-yodobenzoato de metilo, **45** y 3.18 (50 mmol) g de cobre previamente activado. La mezcla se calienta a 130°C durante 5 minutos. A continuación se adicionan lentamente 4.26 g (7.812 mmol) de yoduro de perfluorooctilo y se deja la mezcla de reacción a 130°C durante 15 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se añade éter etílico al crudo de reacción y se agita la suspensión durante 30 minutos. El sólido se filtra a través de papel de filtro y se lava con éter etílico. El filtrado se extrae entre éter etílico y agua. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose 2.35 g de **46** (4.25 mmol, 85 % de rdt.).

4-perfluorooctilbenzoato de metilo, **46**

C₁₆H₇F₁₇O₂: PM= 554.20 g/mol

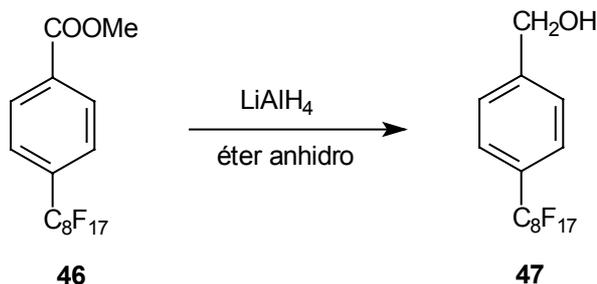
P.f. = 52-53 °C (Lit.¹¹³ = 57-59 °C)

Tr= 5.480 min. Condiciones CG= 100/1/15/240/10

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.94 (s, 3H, OCH₃); 7.66 (d, J= 8.7 Hz, 2Harom); 8.15 (d, J= 8.7 Hz, 2Harom).

IR (film) ν (cm⁻¹): 1726, 1331, 1285, 1201, 1147, 1110, 856.

III.4.1.1.3. Alcohol 4-perfluorooctilbencílico, **47**



En un balón de dos bocas de 25 mL de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, una disolución de 1.80 g (3.25 mmol) de 4-perfluorooctilbenzoato de metilo, **46** en 10 mL de éter etílico anhidro se adiciona sobre una suspensión de 0.12 g (3.25 mmol) de hidruro de aluminio y litio en 5 mL de éter etílico anhidro. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 horas. Se adiciona 1 mL de acetato de etilo y el crudo de reacción se filtra. El filtrado se extrae entre agua y éter etílico añadiendo NaCl para facilitar la extracción. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose 1.48 g de **47** (2.83 mmol, 87 % de rdt.).

Alcohol 4-perfluorooctilbencílico, **47**

C₁₅H₇F₁₇O: PM= 526.20 g/mol

P.f. = 55-56°C (Lit.¹¹⁰ = 60-62°C)

Tr= 5.561 min. Condiciones CG= 100/1/15/240/10

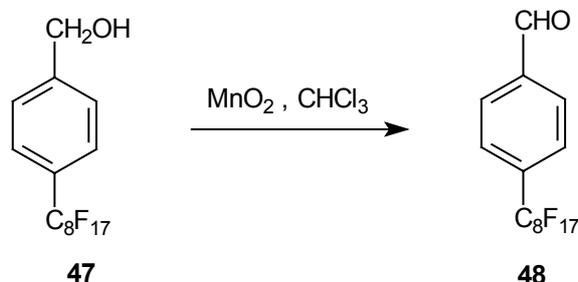
¹¹³ Pozzi, G.; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 6145-6162.

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.81 (s(a), 1H, OH); 4.77 (s, 2H, CH_2); 7.49 (d, $J=8.0$ Hz, 2Harom); 7.57 (d, $J=8.0$ Hz, 2Harom).

IR (film) ν (cm^{-1}): 3239, 2922, 2852, 1416, 1296, 1200, 1146, 1110, 1006, 853.

EM (m/e, %): 526 [M^+] (7), 157 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{F}_{15}$] (91), 43 (100).

III.4.1.1.4. 4-Perfluorooctilbenzaldehido, **48**



En un balón de 50 mL de capacidad, provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo, se mezclan 0.74 g (1.407 mmol) de alcohol 4-perfluorooctilbencílico, **47** y 1.37 g (0.016 mol) de óxido de manganeso (IV) en 20 mL de CHCl_3 . La mezcla se deja a reflujo bajo agitación hasta comprobar la desaparición del alcohol. Al cabo de 24 horas se filtra el sólido y se lava con cloroformo. El filtrado se extrae con agua y cloroformo. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose 0.59 g de **48** (1.13 mmol, 80 % de rdto.).

4-perfluorooctilbenzaldehido, **48**

$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{F}_{17}\text{O}$: PM= 524.18 g/mol

P.f. = 49-50°C (Lit.¹¹³ = 52-53°C)

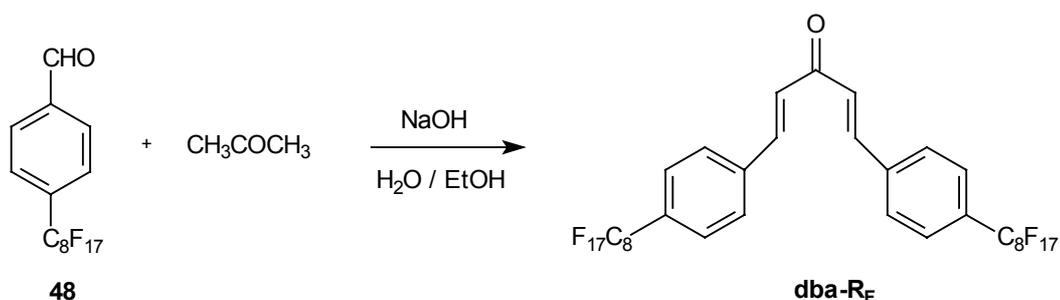
Tr= 4.325 min. Condiciones CG= 100/1/15/240/10

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.77 (d, $J=8.0$ Hz, 2Harom); 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2Harom); 10.1 (s, 1H, -CHO).

IR (film) ν (cm^{-1}): 3024, 1697, 1299, 1202, 1149, 1115, 1094, 837, 556, 550, 421.

EM (m/e, %): 524 [M^+] (2), 155 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{F}_{15}$] (100), 127 (27).

III.4.1.1.5. 4,4'-Bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba- R_F



En un balón de 50 mL de capacidad, provisto de agitación magnética, se disuelven 0.23 g (5.85 mmol) de NaOH en una mezcla de 15 mL de agua y 15 mL de etanol. Se añade una mezcla de 1.23 g (2.34 mmol) de 4-perfluorooctilbenzaldehído, **48** y 0.07 g (1.17 mmol) de acetona. Finalizada la adición se deja bajo agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se reparte entre agua y perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene 1.07 g de **dba-R_F** (1.002 mmol, 86 % rdt.).

4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_F

C₃₃H₁₂F₃₄O **PM= 1070.0423 g/mol**

P.f. = 112-115 °C

Tr= 7.165 min. Condiciones CG= 100/1/15/240/10

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.15 (d, J= 15.3 Hz, 2H (-CH=CH-), 7.66-7.83 [m, 8Harom + 2H (-CH=CH-)].

¹H-RMN (250 MHz, d₆-dmso) δ (ppm): 7.35 (d, J= 16.0 Hz, 2H (-CH=CH-); 7.66-7.79 [m, 8Harom + 2H (-CH=CH-)].

IR (film) ν (cm⁻¹): 1655, 1627, 1593, 1208, 1147, 985, 655.

EM (m/e, %):1071 [M⁺+1] (1), 651 [M⁺ +1-C₈F₁₇] (15), 549 (7), 166 (54), 152 (100), 151 (40), 141 (86).

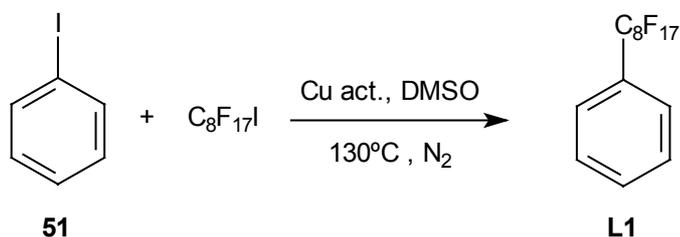
EM alta resolución: 1071.0347 (corresponde a M⁺+1 para una fórmula molecular de C₃₃H₁₂F₃₄O. Peso molecular calculado: 1070.0423)

Análisis Elemental: Calculado: 37.03 %C, 1.13 % H. Experimental: 36.73, 36.72 % C; 1.96, 1.81 % H

III.4.1.2. Procedimiento general de perfluoroalquilación de derivados aromáticos

En un balón de dos bocas de 25 mL de capacidad, provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo, se mezclan 9.8 mmol de yodobenceno y 50 mol g de Cobre activado en 12 mL de DMSO. La mezcla se calienta a 130°C durante 5 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Se adicionan lentamente 19.6 mmol de yoduro de perfluorooctilo y se deja la mezcla de reacción a 130°C bajo agitación magnética durante 4 días. Se añaden acetato de etilo al crudo de reacción y se filtra. El filtrado se reparte entre acetato de etilo y agua. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto perfluoroalquilado correspondiente.

III.4.1.2.1. Perfluorooctilbenceno, L1



Relación molar **51/C₈F₁₇I/Cu** = 1.0/2.0/5.0.

Se obtiene 3.74 g de **L1** como un aceite (7.54 mmol, 77 % rdto.).

Perfluorooctilbenceno, L1

C₁₄H₅F₁₇: PM= 496.2 g/mol

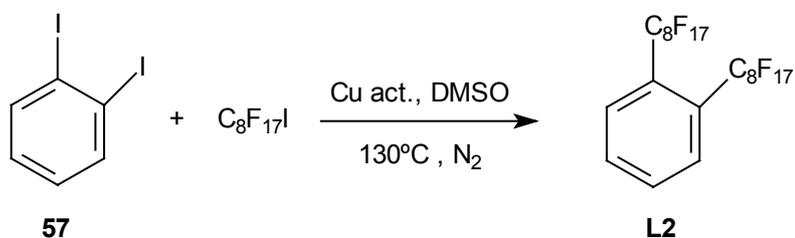
P.eb.: 92-94 °C / 10 mm Hg. (Lit¹¹⁴. P.eb. = 88-90 °C/ 16 mmHg)

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.76 (m, 5H).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 1418, 1372, 1302, 1200, 1147, 1109, 1097, 949, 854, 680.

EM (m/e,%): 496 (M⁺, 1), 208 (1), 158 (4), 128 (7), 127 (M⁺-C₇F₁₅, 100), 77 (6), 75 (1), 69 (7).

III.4.1.2.2. 1,2-Bis(perfluorooctil)benceno, L2



Relación molar **57/C₈F₁₇I/Cu** = 1.0/4.2/5.0

Se obtienen 3.50 g de **L2** como un aceite (3.82 mmol, 42 % rdto.).

1,2-bis(perfluorooctil)benceno, L2

C₂₂H₄F₃₄ PM= 914.2 g/mol

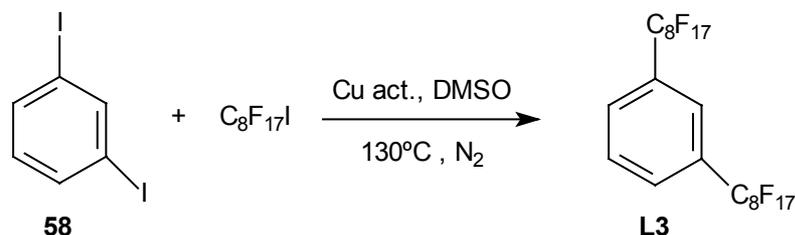
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.67 (m, 2H); 8.67 (m, 2H).

IR (KBr) ν (cm⁻¹) : 3050, 1431, 1368, 1210, 1149, 739.

EM (m/e,%): 914 (M⁺, 5), 545(M⁺-C₇F₁₅, 100), 77 (23), 75 (1), 69 (10).

¹¹⁴ McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron*, **1969**, 25, 5921-5940.

III.4.1.2.3. 1,3-Bis(perfluorooctil)benceno, L3



Relación molar **58/C₈F₁₇I/Cu** = 1.0/4.2/5.0.

Se obtienen 10.42 g de **L3** como un aceite que solidifica espontáneamente (11.4 mmol, 76 % rdt.).

1,3-bis(perfluorooctil)benceno, L3

C₂₂H₄F₃₄ PM= 914.2 g/mol

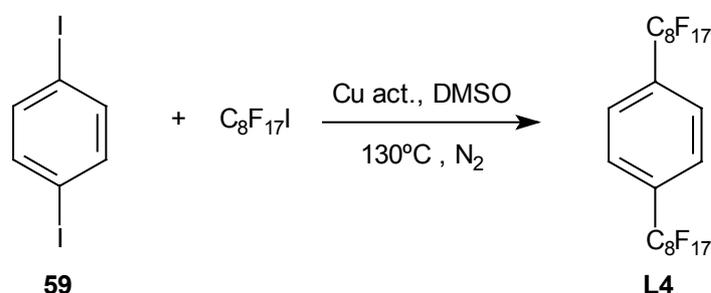
P.f. = 34-35 °C.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.64 (t, 1H); 7.50-7.86 (m, 3H).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3050, 1449, 1370, 1313, 1204, 1148, 1116, 1088, 709.

EM (m/e,%): 914 (M⁺, 2), 545(M⁺-C₇F₁₅, 100), 77 (25), 75 (1), 69 (19).

III.4.1.2.4. 1,4-Bis(perfluorooctil)benceno, L4



Relación molar **59/C₈F₁₇I/Cu** = 1.0/4.0/5.0.

Se obtienen 10.50 g de **L4** (11.5 mmol, 85 % rdt.).

1,4-bis(perfluorooctil)benceno, L4

C₂₂H₄F₃₄ PM= 914.2 g/mol

P.f. = 101-102 °C.¹¹⁵ (Lit. P.f. = 106 °C)

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.76 (s, 4H).

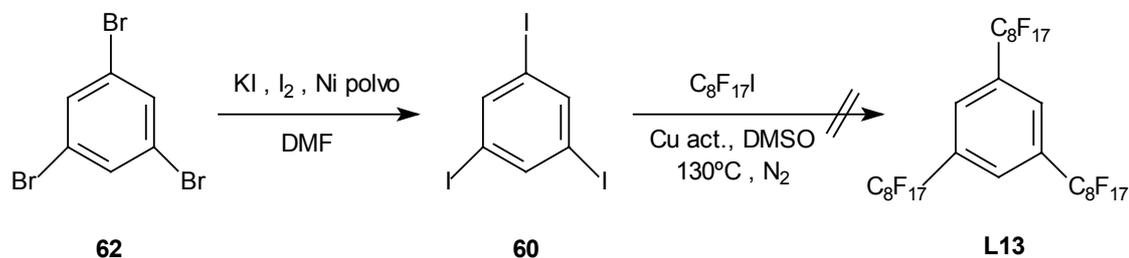
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3050, 1418, 1372, 1302, 1200, 1147, 1109, 1097, 949, 854, 680.

EM (m/e,%): 914 (M⁺, 5), 576(5), 545(M⁺-C₇F₁₅, 100), 77 (23), 75 (1), 69 (10).

¹¹⁵ Schulte, A.; HallMark, V.M.; Twieg, R.; Song, K.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3901-3905.

III.4.1.2.5. 1,3,5-Tris(perfluorooctil)benceno, L13

III.4.1.2.5.1. Intento de preparación a partir del 1,3,5-triyodobenceno, 60



En un balón de 100 mL de capacidad provisto de refrigerante de reflujo, agitación magnética se introducen 0.50 g (1.58 mmol) de 1,3,5-tribromobenceno, **62**, 1.60 g (9.58 mmol) de yoduro potásico, 0.90 g (15 mmol) de Niquel y 2.32 g (9.13 mmol) de yodo y 25 mL de DMF. El sistema se desgasifica y a continuación se deja la reacción a 190 °C durante 4 horas. Se filtra y se trasvasa el filtrado a un embudo de decantación y se reparte entre HCl 1M y CH₂Cl₂. La fase acuosa se extrae con cloruro de metileno (2 x 20 mL). Se juntan las fases orgánicas, se secan con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente obteniéndose un sólido ligeramente marrón, el cual se sublima a 60°C (5.10⁻¹ mm de Hg) durante toda la noche para eliminar el C₆H₃I₂Br. El residuo es 0.57 g de **60** (1.13 mmol, 71% de rdto.)¹¹⁶.

1,3,5-triyodobenceno, 60

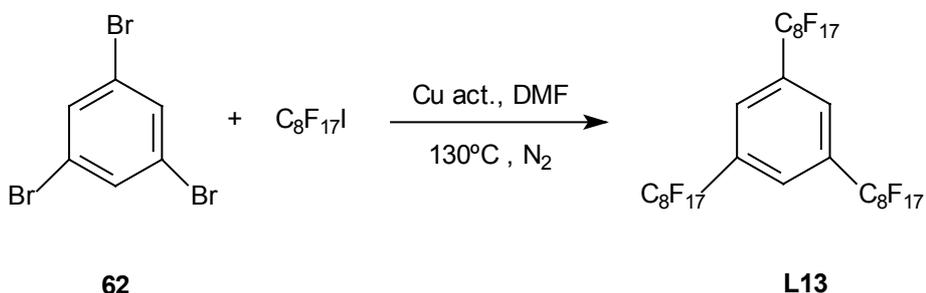
C₆H₃I₃ PM=455.7 g/mol.

T_r = 8.992. Condiciones 75/1/15/240/15.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.00 (s, 3H).

A continuación en un balón de 25 mL de dos bocas provisto de refrigerante de reflujo y atmósfera inerte se introducen 0.14 g. (0.307 mmol) de 1,3,5-triyodobenceno, **60**, 1.50 (24 mmol) g de cobre activado, 1.17 g. (2.149 mmol) de yoduro de perfluorooctilo y 10 mL de DMSO. Se deja la reacción a 130°C durante 1 día. Transcurrido este tiempo se observa la desaparición del producto de partida y la aparición de una mezcla compleja que no fue resuelta.

¹¹⁶ Schoeberl, U.; Magnera, T.F.; Harrison, R.M.; Fleischer, F.; Pflug, J.L.; Peter, F.H.; Meng, X.; Lipiak, D.; Noll, B.C.; Allured, V.S.; Rudalevige, T.; Lee, S.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(17), 3907-3917.

III.4.1.2.5.2. A partir del 1,3,5-tribromobenceno, **62**


Relación molar **XX/C₈F₁₇I/Cu** = 1.0/6.0/10.0.
 Se obtienen 1.00 g de **L13** (0.750 mmol, 23 % rdt.).

1,3,5-tris(perfluorooctil)benzeno, L13

C₃₀H₃F₅₁ PM=1332.3 g/mol

P.f. = 41-42°C

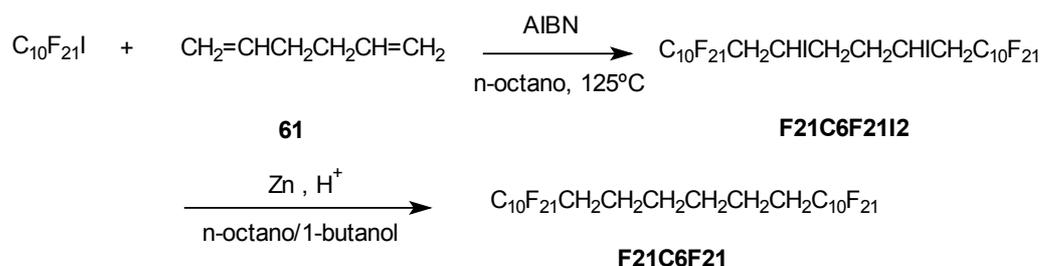
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.05 (s, 3H).

¹³C-RMN (65.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 105-135 (m, C₈F₁₇ y C arom.)

IR (film) ν (cm⁻¹): 3050, 1461, 1353, 1245, 1210, 1150, 1119, 985, 904, 722, 710.

Análisis Elemental: Calculado: 27.04 %C, 0.23 % H. Experimental: 26.85, 26.94 % C, 0.25, 0.27 % H

III.4.1.3. Síntesis de F21C6F21, L10



III.4.1.3.1. F21C6F212

En un balón de 50 mL de capacidad provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo y atmósfera de nitrógeno se introducen 8.0 g (12.4 mmol) de yoduro de perfluorodecilo, 0.484 g (5.9 mmol) de 1,5-hexadieno, **61** y 2 g de n-octano. La mezcla se calienta a 90°C y se adicionan lentamente 19.5 mg de AIBN durante 15 minutos. A continuación se sube la temperatura hasta 125°C y se añaden 19.5 mg más de AIBN lentamente. La reacción se mantiene a 125°C una noche. Se adicionan 25 mL de Freon-113 y se deja la mezcla a reflujo. Se añaden unos 2 g de sílica gel y la solución se filtra en caliente. El filtrado se enfría primero a temperatura ambiente y a continuación se

sumerge en un baño de agua-hielo. Inmediatamente precipita un sólido blanco que se filtra y se lava con Freon-113 frío. Se obtiene 5.33 g de **F21C6F21I2** (3.95 mmol, 66 % rdto.)¹¹⁷.

F21C6F21I2:1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-pentadecafluoro-12,15-diyodohexacosano

C₂₆H₁₀F₄₂I₂ PM= 1374.1 g/mol

P.f. = 116-117 °C.

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2953, 1474, 1345, 1216, 1152, 1077, 1060, 956, 881, 645, 556, 527.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm): 1.97-2.24 (m,4H), 2.73-3.02 (m, 4H), 4.36 (m, 2H).

III.4.1.3.2. F21C6F21 a partir de F21C6F21I2

En un balón de tres bocas de 100 mL de capacidad provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo se introducen 2.0 g (1.45 mmol) de **F21C6F21I2**, 20 mL de n-octano y 20 mL de 1-butanol. La mezcla se hace hervir mientras se burbujea HCl gas sobre la solución. A continuación se añade 2.3 g (36.4 mmol) de Zn polvo en pequeñas porciones durante 30 minutos, se deja a 125°C durante 2 horas, se adiciona unos 5 mL de agua y se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Precipita un sólido que se filtra y se lava con n-butanol/agua (1:1). Se obtiene 1.1 g de **F21C6F21, L10** (0.983 mmol, 67 % rdto.)¹¹⁷.

F21C6F21:1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-pentadecafluorohexacosano, L10

C₂₆H₁₂F₄₂ PM= 1122.3 g/mol

P.f. = 97-99 °C.

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2953, 1474, 1375, 1345, 1216, 1152, 1077, 1060, 972, 956, 881, 757, 645, 556, 527.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : 1.43-1.48 (m,4H), 1.61-1.67 (m, 4H), 2.03-2.11 (m, 4H).

¹¹⁷ Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1806-1811.

en 2 mL de agua) y la mezcla se deja a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfría y se vierte sobre una mezcla de 10 g de hielo, 2 mL de HCl concentrado y 20 mL de éter dietílico. Se separa la fase orgánica y se lava tres veces con una solución saturada de NaCl, se seca con sulfato sódico anhidro, se filtra y se evapora el disolvente. El residuo se recrystaliza en etanol, para dar 0.40 g de **L11** (0.527 mmol, 44 % rdto.).

Disulfuro de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorooctano, **L11**

$C_{16}H_8F_{26}S_2$ PM= 758.3 g/mol

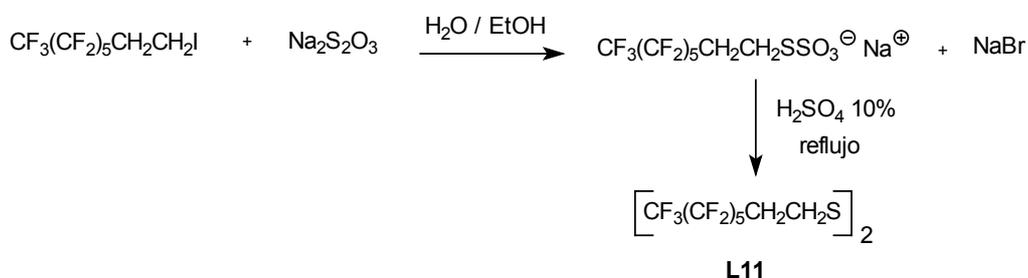
P.f. = 37-38 °C. (Lit.¹¹⁸ = 39.2 °C)

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2950, 1441, 1363, 1306, 1212, 1191, 1142, 1123, 1078, 951, 708, 646.

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$ + $CFCI_2-CF_2Cl$) δ (ppm) : 2.55 (m, 4H), 2.89 (m, 4H).

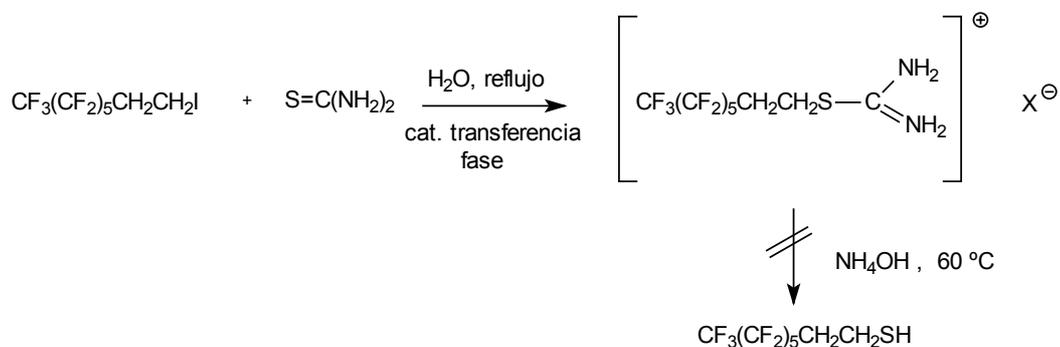
EM (m/e, %): 758 (M^+ , 20), 425 (20), 411 (18), 327 (18), 119 (23), 65 (100).

III.4.1.4.2. Vía la Sal de Bunte



Una disolución de 0.87 g (3.52 mmol) de $Na_2S_2O_3$ en 5 mL de agua se adiciona sobre otra formada por 1.67 g (3.52 mmol) de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-yodooctano en 5 mL de etanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 18 h bajo agitación magnética. Se añaden 4 mL de una solución de H_2SO_4 al 10 % y se deja refluir durante 7 h. Se extrae con éter dietílico, la fase orgánica se lava con agua, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente. Se obtienen 0.66 g de **L11** (0.870 mmol, 40% rdto.).

III.4.1.4.3. Vía tiourea



III.4. Descripción Experimental del Capítulo III

En un balón de dos bocas de 50 mL de capacidad provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno se introducen 0.67 g (1.41 mmol) de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-yodooctano, 0.16 g (2.11 mmol) de tiourea, 0.05 g (0.135 mmol) de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en 10 mL de agua. La mezcla se deja refluir toda la noche. Una solución acuosa de amoníaco (1.41 mmol, 30% en agua) se añade gota a gota sobre la mezcla de reacción a través del septum, se deja durante 3 h a 60°C, se acidifica la mezcla con HCl 0.1 M y se extrae con éter dietílico. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo que no corresponde con los datos espectroscópicos del tiol ni del disulfuro.

III.4.2. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

III.4.2.1. Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_F

III.4.2.1.1. Pd_n[dba-R_F] (lote 1)

En un balón de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética se introducen 0.11 g (0.619 mmol, 1 eq.) de cloruro de paladio(II), 0.085 g (1.453 mmol, 2.4 eq.) de cloruro sódico y 6 mL de metanol. Se deja a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se filtra la solución a través de lana de vidrio, se diluye con 90 mL de metanol y se calienta a 60°C. A la solución de Na₂[Pd₂Cl₆] se añade 1.217 g (1.138 mmol, 1.9 eq.) de 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona y se deja bajo agitación a 60°C durante 15 minutos. A continuación se añaden 1.37 g (16.7 mmol) de acetato sódico y se deja agitando a temperatura ambiente durante 1 hora, se filtra y el sólido se lava sucesivamente con metanol, con agua y con acetona y se seca sobre pentóxido de fósforo para dar un sólido negro (0.518 g).

Rel. molar PdCl₂/NaCl/dba-R_F/AcONa = 1.0/2.4/1.9/28

Rel. molar PdCl₂/dba-R_F = 0.53 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 28

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_F (lote 1)

P.f. = 140-145 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem dba-R_F

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem dba-R_F

Análisis elemental: 32.15, 32.19 % C; 1.17, 1.09 % H; inf. 0.5 % Cl; 9.94 % Pd (por ICP). Calculado: 52.44 % F; 1.48 % O. Suma total = 97.16 %.

TEM 3.95 ± 0.64 nm (medido el diámetro de 111 partículas)

III.4.2.1.2. Pd_n[dba-R_F] (lote 2)

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.030 g, 0.169 mmol.

Cloruro sódico: 0.026 g, 0.444 mmol.

Disolvente: 2 mL MeOH; dilución a 30 mL

Dbá-R_F: 0.336 g, 0.314 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.40 g, 0.48 mmol.

Gramos obtenidos = 0.237 g.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/dba-R_F/AcONa = 1.0/1.4/1.9/2.8

Rel. molar PdCl₂/dba-R_F = 0.54 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 2.84

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenciliden-acetona, dba-R_F (lote 2)

P.f. = 158-163 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem dba-R_F

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem dba-R_F

Análisis elemental: 34.64, 34.63 % C; 0.93, 0.86 % H; inf. 1 % Cl; 6.03 % Pd (por ICP).

Calculado: 56.46 % F, 1.39 % O. Suma total = 99.42 %.

III.4.2.1.3. Pd_n[dba-R_F] (lote 3)

Se sigue el mismo procedimiento experimental del apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio (II): 0.385 g, 2.17 mmol.

Cloruro sódico: 0.385 g, 6.58 mmol.

Disolvente: 15 mL MeOH; dilución a 50 mL

Dbá-R_F: 0.500 g, 0.467 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.38 g, 4.63 mmol.

Gramos obtenidos = 0.789 g.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/dbá-R_F/AcONa = 4.6/14.1/1.0/9.9

Rel. molar PdCl₂/dbá-R_F = 4.65 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 2.13

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenciliden-acetona, dba-R_F (lote3)

P.f. = 170 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem dba-R_F

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem dba-R_F

Análisis elemental: 27.42, 27.50 % C; 0.72, 0.76 % H; inf. 1 % Cl; 30.08 % Pd (por ICP).

Calculado: 44.76 % F, 1.10 % O. Suma total = 104.14 %.

TEM 5.1 ± 0.75 nm (medido el diámetro de 296 partículas)

III.4.2.1.4. Pd_n[dba-R_F] (lote 4)

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio (II): 0.308 g, 1.74 mmol.

Cloruro sódico: 0.305 g, 5.21 mmol.

Disolvente: 9 mL MeOH; dilución a 62 mL

dba-R_F: 0.40 g, 0.374 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 4.00 g, 4.8 mmol.

Gramos obtenidos = 0.503 g.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/dba-R_F/AcONa = 4.65/13.9/1.0/12.8

Rel. molar PdCl₂/dba-R_F = 4.65 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 2.75

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibenciliden-acetona, dba-R_F (lote 4)

P.f. = 166-172 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem dba-R_F

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem dba-R_F

Análisis elemental: 20.37, 20.50 % C; 0.45, 0.46 % H; inf. 0.8 % Cl; 37.64 % Pd (por ICP). Calculado: 33.30 % F, 0.82 % O. Suma total = 92.64 %.

TEM 4.52 ± 0.87 nm (medido el diámetro de 163 partículas)

Los sólidos obtenidos para los lotes 1-4 son solubles en Freon 113 (CFCI₂-CF₂Cl), bromuro de perfluorooctilo, perfluorooctano y un poliéter perfluorado (Galden HT 135).

III.4.2.2. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el 1,4-bis(perfluorooctil)benceno, L4

III.4.2.2.1. Con exceso de Pd

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.180 g, 1.017 mmol.

Cloruro sódico: 0.058 g, 1.025 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más.

1,4-bis(perfluorooctil)benceno, L4: 0.600 g, 0.656 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 1.00 g, 12.19 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L4/AcONa = 1.5/1.6/1.0/18.3

Rel. molar PdCl₂/L4 = 1.55 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 11.98

Se obtiene un sólido negro (0.605 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida pero no se recupera nada.

El sólido negro es soluble en C₈F₁₈, C₈F₁₇Br y en Freon 113.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 1,4-bis(perfluorooctil)benceno, Pd_nL4

P.f. = 102-3 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem L4.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem L4.

Análisis elemental: 23.89, 23.97 % C; 0.39, 0.30 % H; inf. 1% Cl; 16.51 % Pd (por ICP), Calculado: 58.39 % F. Suma total: 99.17 %

TEM 16 ± 5.3 nm (medido el diámetro de 216 partículas)

III.4.2.2.2. Con exceso de L4

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.058 g, 0.327 mmol.

Cloruro sódico: 0.050 g, 0.855 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más.

1,4-bis(perfluorooctil)benceno, L4: 0.600 g, 0.656 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.500 g, 6 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L4/AcONa = 1.0/2.6/2.0/18.3

Rel. molar PdCl₂/L4 = 0.5 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 18.3

Se obtiene un sólido negro (0.567 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida pero no se recupera nada.

El sólido negro es soluble en C₈F₁₈, en C₈F₁₇Br y en Freon 113.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 1,4-bis(perfluorooctil)benceno, Pd_nL4

P.f. = 102-3 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem L4

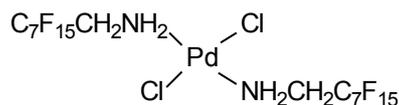
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂Cl) δ (ppm) : idem L4

Análisis elemental: 27.35, 27.21 % C; 0.46, 0.49 % H; inf. 0.5 % Cl; 5.91 % Pd (por ICP), Calculado: 66.69 % F. Suma total: 100.35 %

TEM 13 ± 3.0 nm (medido el diámetro de 408 partículas)

III.4.2.3. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 1H,1H-pentadecafluorooctilamina, L9

En un balón de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética se introducen 0.20 g (1.129 mmol) de cloruro de paladio(II), 0.14 g (2.99 mmol) de cloruro sódico y 10 mL de metanol. Se deja a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se filtra la solución a través de lana de vidrio, se diluye con 10 mL de metanol y se calienta a 60°C. A la solución de Na₂[Pd₂Cl₆] se añade 0.55 g (1.387 mmol) de 1H,1H-pentadecafluorooctilamina, L9 y se deja bajo agitación a temperatura ambiente. Inmediatamente se observa la formación de un sólido amarillo que se filtra. Se obtiene 0.50 g de **trans-bis(1H,1H-pentadecafluorooctilamina)dicloropaladio** (74 % de rdto.).



P.f. = 242.7-242.8 °C.

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3274, 3215, 3125, 1581, 1372, 1329, 1210, 1145, 1104, 1005, 918, 701, 662.

^1H -RMN (250 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$) δ (ppm): 1.28 (s, 2H), 1.61 (s, 2H).

Análisis Elemental: Calculado: 19.69 % C, 0.83 % H, 7.27 % Cl, 10.91 % Pd, 2.87 % N, 58.42 % F. Experimental: 19.68, 19.67 %C, 0.82, 0.90 % H, 2.85, 2.84 % N, 7.52 % Cl

IR lejano (polietileno) ν (cm^{-1}): 315 (intensa)

Una mezcla de 0.20 g. (0.234 mmol) del complejo de paladio, **trans-bis(1H,1H-pentadecafluorooctilamina)dichloropaladio** y 10 mL de metanol se calienta a 60 °C y al cabo de 2 horas se añaden 0.40 g (4.8 mmol) de acetato sódico y se deja agitando durante 1 hora. Se filtra y el sólido negro se lava sucesivamente con metanol, con agua y con acetona y se seca el sólido negro (0.037 g) que es soluble en C_8F_{18} , $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$, Freon 113. Los espectros de IR y de ^1H -RMN coinciden con los de **L9**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 1H,1H-pentadecafluorooctilamina, Pd_nL9

P.f. = 240-245 °C

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3413, 2954, 1634, 1444, 1365, 1239, 1207, 1148, 1086, 1010, 701.

Análisis elemental: 10.84, 10.89 % C; 0.33, 0.55 % H; 1.47, 1.41 % N; 46.49 % Pd (por ICP) Calculado: 32.15 % F. Suma total = 91.28 %

TEM 4 ± 1.5 nm (medido el diámetro de 562 partículas)

III.4.2.4. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por F21C6F21:1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26,26-pentadecafluorohexacosano, L10

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.049 g, 0.267 mmol.

Cloruro sódico: 0.067 g, 1.14 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH ; dilución con 15 mL más.

F21C6F21, L10: 0.300 g, 0.267 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.300 g, 3.6 mmol.

Rel. molar $\text{PdCl}_2/\text{NaCl}/\text{L10}/\text{AcONa}$ = 1.0/4.26/1.0/13.5

Rel. molar $\text{PdCl}_2/\text{L10}$ = 1 , rel. molar $\text{AcONa}/\text{PdCl}_2$ = 13.5

III.4. Descripción Experimental del Capítulo III

Se obtiene un sólido negro (0.116 g) soluble en C_8F_{18} , $C_8F_{17}Br$ y Freon 113. Los espectros de IR y de 1H -RMN coinciden con los de **F21C6F21, L10**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por F21C6F21, Pd_nL10

P.f. = 113-115 °C

IR (KBr) ν (cm^{-1}): idem L10

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3 + CFCI_2-CF_2CI$) δ (ppm) : idem L10

Análisis elemental: 26.76, 26.71 % C; 0.88, 0.85 % H; 3.15 % Pd (por ICP). Calculado : 68.26 % F. Suma total = 99.05 %

TEM 9 ± 2.8 nm (medido el diámetro de 349 partículas)

III.4.2.5. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2S-S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$, L11

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.053 g, 0.299 mmol.

Cloruro sódico: 0.025 g, 0.427 mmol.

Disolvente: 3 mL MeOH; dilución con 15 mL más.

L11: 0.10 g, 0.132 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.30 g, 3.6 mmol.

Rel. molar $PdCl_2/NaCl/dba-R_f/AcONa = 2.26/3.23/1.0/27.3$

Rel. molar $PdCl_2/L4 = 2.26$, rel. molar $AcONa/PdCl_2 = 12$

Se obtiene un sólido negro (0.050 g) es soluble en C_8F_{18} , $C_8F_{17}Br$ ó Freon 113. Los espectros de IR y de 1H -RMN coinciden con los de **$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2S-S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$, L11**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2S-S(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$, Pd_nL11

P.f. = 155 °C

IR (KBr) ν (cm^{-1}): idem L11

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3 + CFCI_2-CF_2CI$) δ (ppm) : idem L11

Análisis elemental: 17.34, 17.39 % C; 0.63, 0.55 % H; 7.96, 8.12 % S; 27.40 % Pd (por ICP). Calculado: 44.56 % F. Suma total = 97.99 %

III.4.2.6. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por la 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, L12

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio (II): 0.050 g, 0.282 mmol.
Cloruro sódico: 0.040g, 0.684 mmol.
Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más.
2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, L12: 0.33 g, 0.245 mmol.
Temperatura = 60°C
Acetato sódico: 0.462g., 5.64 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L12/AcONa = 1.15/2.79/1.0/23.0
 Rel. molar PdCl₂/L12 = 1.15, rel. molar AcONa/PdCl₂ = 23

Se obtiene un sólido negro (0.200 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida pero no se recupera nada.

El sólido negro es soluble en C₈F₁₈, C₈F₁₇Br y en Freon 113. El espectro de IR y de ¹H-RMN coinciden exactamente con el espectro de la **2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, L12**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 2,4,6-tris(perfluorooctil)anilina, L12

P.f. = 74-75 °C

IR (KBr) ν (cm⁻¹): idem L12

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃ + CFCI₂-CF₂CI) δ (ppm): idem L12

Análisis elemental: 25.37, 25.41 % C; 0.23, 0.32 % H; 1.04, 1.15 % N; inf. 0.7 % Cl; 6.33 % Pd (por ICP). Calculado: 68.07 % F. Suma total: 100.97%

TEM 6.55 ± 0.68 nm (medido el diámetro de 134 partículas)

III.4.2.7. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el 1,3,5-tris(perfluorooctil)benceno, L13

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.050 g, 0.282 mmol.
Cloruro sódico: 0.030 g, 0.512 mmol.
Disolvente: 4 mL MeOH; dilución con 12 mL.
1,3,5-tris(perfluorooctil)benceno, L13: 0.124 g, 0.093 mmol.
Temperatura = 60°C
Acetato sódico: 0.150 g, 1.8 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L13/AcONa = 3.0/5.5/1.0/19.3
 Rel. molar PdCl₂/L13 = 3, rel. molar AcONa/PdCl₂ = 6.4

Se obtiene un sólido negro (0.095 g). A continuación el filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida no se recupera nada.

El sólido negro es relativamente soluble en C_8F_{18} , $C_8F_{17}Br$ y en Freon 113. El espectro de IR y de 1H -RMN coinciden exactamente con el espectro del **1,3,5-tris(perfluorooctil)benzeno, L13**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 1,3,5-tris(perfluorooctil)benzeno

IR (KBr) ν (cm^{-1}): idem L13

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3 + CFCl_2-CF_2Cl$) δ (ppm) : idem L13

Análisis elemental: 14.03, 14.07 % C; 0.28, 0.25 % H; 16.17, 25.19, 39.95% Pd (por ICP). Calculado: aprox. 38 % F. Suma total: 68.31-77.33-92.09 %

TEM imagen compleja

III.4.2.8. Preparación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el oligómero L14

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.116 g, 0.655 mmol.

Cloruro sódico: 0.038 g, 0.655 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más de Freon.

Oligómero L14: 0.29 g, [0.089 mmol para $n = 8$, 0.078 mmol para $n = 9$, 0.070 mmol para $n = 10$, 0.065 mmol para $n = 11$]

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.54 g, 6.55 mmol.

Rel. molar $PdCl_2/NaCl/AcONa = 1.0/1.0/10$

Rel. molar $PdCl_2/L14 =$ entre 7.3 y 10.1 según el valor de n , rel. molar $AcONa/PdCl_2 = 10$

Se obtiene un sólido negro (0.220 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida recuperándose 0.087 g. del oligómero **33** o **L14**. El sólido negro es soluble en C_8F_{18} , $C_8F_{17}Br$ y en Freon 113. El espectro de IR y DE 1H -RMN coinciden exactamente con los espectros de **L14**.

Nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el oligómero L14

P.f. = 100-105 °C

IR (KBr) ν (cm^{-1}): idem L14

1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3 + CFCl_2-CF_2Cl$) δ (ppm): idem L14

Análisis elemental: 31.32, 31.18 % C; 2.18, 2.14 % H; 2.26, 2.38 % N; inf. 1 %Cl; 23.64 % Pd (por ICP), Calculado: aprox. 35 % F. Suma total: aprox. 94 %

TEM 4.75 \pm 0.62 (medido el diámetro de 238 partículas)

III.4.2.9. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con C₈F₁₇CH=CH₂, L5

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.53 g, 2.99 mmol.
Cloruro sódico: 0.175 g, 2.99 mmol.
Disolvente: 15 mL MeOH; dilución con 10 mL más.
1H,1H,2H-perfluoro-1-deceno, L5: 2.67 g, 5.98 mmol.
Temperatura = 60°C
Acetato sódico: 2.97 g, 36 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L5/AcONa = 1.0/1.0/2.0/12
 Rel. molar PdCl₂/L5 = 0.5 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 12

Se obtiene 0.350 g de un sólido negro que no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en ¹H-RMN. El sólido obtenido, según el análisis elemental, presenta un alto contenido de Pd y en cambio un contenido muy bajo de C y de H.

Análisis elemental:: 1.65, 1.62 % C; 0.18, 0.19 % H; 2.92 % Cl; 80.54 % Pd (por ICP)

III.4.2.10. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con perfluorooctilbenceno, L1

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.357 g, 2.016 mmol.
Cloruro sódico: 0.117 g, 2.016 mmol.
Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más.
Perfluorooctilbenceno, L1: 1.00 g, 2.016 mmol.
Temperatura = 60°C
Acetato sódico: 1.00 g, 12 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L1/AcONa = 1.0/1.0/1.0/6.0
 Rel. molar PdCl₂/L1 = 1 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 6

Se obtiene un sólido negro (0.237 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida para dar 0.731 g de perfluorooctilbenceno, L1.

El sólido negro no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br, y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco

presenta señales en $^1\text{H-RMN}$. El sólido obtenido, según el análisis elemental, presenta un alto contenido de Pd y en cambio un contenido muy bajo de C y de H.

Análisis elemental: 0.22, 0.23 % C; inf. a 0.1 % H; 3.35 % Cl; 80.97 % Pd (por ICP)

III.4.2.11. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con 1,2-bis(perfluorooctil)benceno, L2

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.077 g, 0.435 mmol.

Cloruro sódico: 0.046 g, 0.786 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH ; dilución con 10 mL más.

1,2-bis(perfluorooctil)benceno, L2: 0.200 g, 0.219 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.500 g, 6.1 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L2/AcONa = 2.0/3.6/1.0/27.8

Rel. molar PdCl₂/L2 = 2 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 14

Se obtiene un sólido negro (0.025 g. El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene 0.091 g de un sólido blanco que se identifica como **1,2-bis(perfluorooctil)benceno, L2**.

El sólido negro no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br, y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en $^1\text{H-RMN}$.

III.4.2.12. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con 1,3-bis(perfluorooctil)benceno, L3

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.180 g, 1.017 mmol.

Cloruro sódico: 0.058 g, 1.025 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH ; dilución con 10 mL más.

1,3-bis(perfluorooctil)benceno, L3: 0.634 g, 0.694 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 1.00 g, 12 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L3/AcONa = 1.46/1.47/1.0/17.4

Rel. molar PdCl₂/L3 = 1.46 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 11.8

Se obtiene un sólido negro (0.095g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene 0.400 g de un sólido blanco que se identifica como **1,3-bis(perfluorooctil)benceno, L3**.

El sólido negro no es soluble en C_8F_{18} , ni en $C_8F_{17}Br$, y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en 1H -RMN.

III.4.2.13. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con la sal sódica del ácido heptadecafluorononanoico, L6

En un balón de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética se introducen 0.300 g (1.695 mmol) de cloruro de paladio(II), 0.100 g (1.695 mmol) de cloruro sódico y 15 mL de metanol. Se deja a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se filtra la solución a través de lana de vidrio, se diluye con 10 mL de metanol y se calienta a 60 °C. Por otro lado, en un balón de 25 mL se introducen 1.572 g (3.388 mmol) de ácido heptadecafluorononanoico y 0.278 g (3 mmol) de acetato sódico y se disuelven en 15 mL de metanol. La mezcla se deja a temperatura ambiente durante un día.

A continuación se juntan ambas disoluciones y se deja bajo agitación a 60 °C durante 1 día. A continuación se añaden 1.389 g (17 mmol) de acetato sódico y se deja agitando a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se filtra y el sólido se lava sucesivamente con metanol, con agua y con acetona.

Rel. molar $PdCl_2/NaCl/L6/AcONa = 1.0/1.0/2.0/10$

Rel. molar $PdCl_2/L6 = 0.5$, rel. molar $AcONa/PdCl_2 = 10$

De esta manera se obtiene un sólido negro (0.128 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y no se obtiene nada. A continuación se añade HCl concentrado a la fase acuosa y se vuelve a extraer con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y en esta ocasión se obtiene 1.266 g de un sólido blanco que se identifica como **ácido heptadecafluorononanoico, L7**.

El sólido negro que se había filtrado anteriormente no es soluble en C_8F_{18} , ni en $C_8F_{17}Br$ y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en 1H -RMN.

III.4.2.14. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con el ácido heptadecafluorononanoico, L7

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.172 g, 0.969 mmol.

Cloruro sódico: 0.113 g, 1.939 mmol.

Disolvente: 6 mL MeOH; dilución con 10 mL más.

Ácido heptadecafluorononanoico, L7: 0.900 g, 1.939 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.795 g, 9.7 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L7/AcONa = 1.0/2.0/2.0/10

Rel. molar PdCl₂/L7 = 0.5 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 11.8

Se obtiene un sólido negro (0.115 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene 0.654 g de un sólido blanco que se identifica como ácido heptadecafluorononanoico.

El sólido negro no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en ¹H-RMN.

III.4.2.15. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con la sal potásica del ácido perfluorooctansulfónico, L8

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.150 g, 0.847 mmol.

Cloruro sódico: 0.050 g, 0.847 mmol.

Disolvente: 10 mL MeOH; dilución con 10 mL más.

Sal potásica del ácido perfluorooctansulfónico, L8: 0.912 g, 1.695 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 1.250 g, 15.2 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/L8/AcONa = 1.0/1.0/2.0/17.9

Rel. molar PdCl₂/L8 = 0.5 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 17.9

Se obtiene un sólido negro (0.090 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene un sólido blanco (0.600 g) que se identifica como la **sal potásica del ácido perfluorooctansulfónico, L8**

El sólido negro no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en ¹H-RMN.

III.4.2.16. Intento de preparación de nanopartículas de Pd(0) con el 4-perfluorooctilbenzaldehído, 48

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el apartado III.4.2.1.1. con las siguientes condiciones específicas:

Cloruro de Paladio(II): 0.062 g, 0.350 mmol.

Cloruro sódico: 0.041 g, 0.702 mmol.

Disolvente: 5 mL MeOH ; dilución con 10 mL más.

4-perfluorooctilbenzaldehido, 48: 0.184 g, 0.35 mmol.

Temperatura = 60°C

Acetato sódico: 0.287 g, 3.5 mmol.

Rel. molar PdCl₂/NaCl/**47**/AcONa = 1.0/2.0/1.0/10

Rel. molar PdCl₂/**47** = 1.0 , rel. molar AcONa/PdCl₂ = 10

Se obtiene un sólido negro (0.030 g). El filtrado se extrae con perfluorooctano. La fase fluorada se evapora a presión reducida y se obtiene un sólido blanco (0.160 g) que se identifica como **4-perfluorooctilbenzaldehido, 48**.

El sólido negro no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en ¹H-RMN.

III.4.2.17. Intentos de preparación de nanopartículas de Pd(0) con los disolventes perfluorados Galden HT-135 y Bromuro de perfluorooctilo (C₈F₁₇Br)

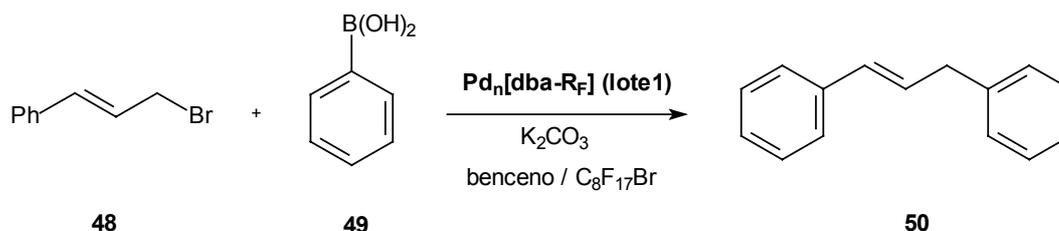
En un balón de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética se introducen 0.368 g (2.08 mmol) de cloruro de paladio(II), 0.188 g (3.21 mmol) de cloruro sódico y 10 mL de metanol y 10 mL de disolvente fluorado (Galden HT-135 ó C₈F₁₇Br). Se calienta a 60 °C durante un día. A continuación se añaden 1.705 g. (20.8 mmol) de acetato sódico y se deja durante un día a 60 °C. Se deja enfriar y precipita un sólido negro. El sólido se filtra y se lava con metanol, con agua y con acetona. De esta manera se obtiene un sólido negro (0.391 g en el caso del Galden HT-135 / 0.300 g en el caso de C₈F₁₇Br). El disolvente fluorado se recupera mediante extracciones con agua.

El sólido negro que se obtiene en ambos casos no es soluble en C₈F₁₈, ni en C₈F₁₇Br y tampoco en Freon 113. No presenta las bandas características de la vibración del enlace C-F en el IR ni tampoco presenta señales en ¹H-RMN.

III.4.3. ENSAYOS DE CATÁLISIS EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE Pd(0)

III.4.3.1. Reacciones de Suzuki catalizadas por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_F

III.4.3.1.1. Caso 1



En un balón de 50 mL de 2 bocas, provisto de agitación magnética, embudo de adición de presión compensada, refrigerante de reflujo y bajo atmósfera inerte, se introducen 0.10 g (0.508 mmol) de bromuro de cinamilo, **48** 0.62 g (4.49 mmol) de carbonato potásico anhidro y 0.057 g de **Pd_n[dba-R_F] (lote 1)**, 9.94 % peso/peso de Pd) (0.0532 mmol de Pd, 10.5% molar de Pd) en una mezcla de 5 mL de benceno y 7 mL de bromuro de perfluorooctilo. Lentamente se adiciona una disolución de 0.074 g (0.609 mmol) de ácido fenilborónico, **49** en 5 mL de benceno. Se deja la mezcla de reacción a reflujo y se sigue la evolución de la reacción mediante cromatografía de gases. La mezcla de reacción se deja enfriar hasta temperatura ambiente y las dos fases formadas son separadas por decantación. La fase orgánica se diluye con éter etílico y se lava con agua. Se seca la fase orgánica con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite que se identifica como **1,3-difenilpropeno**, **50**[†].

La fase perfluorada que contiene el catalizador es recuperada y reutilizada en experimentos sucesivos. Este procedimiento se repite 4 veces utilizando el catalizador fluorado recuperado. Al final del último ciclo la fase fluorada se lava con agua. Entonces el catalizador se separa como un sólido en la interfase entre la fase fluorada y el agua y se recupera por filtración.

[†] La reacción de Suzuki también se lleva a cabo en las mismas condiciones experimentales que en el apartado III.4.3.1.3. pero utilizando otras mezclas de disolventes como bifase:

Tolueno- Galden® HT 135 (80-100 °C): Al cabo de 7 h se obtiene un 75% de rdto. Antes de realizar la segunda reacción se lava la fase perfluorada con agua. Esto no nos permite recuperar el catalizador en buenas condiciones y por tanto no se continúan ensayando las reacciones.

Benceno- Galden® HT 135 (80-100 °C): Al cabo de 6 h se obtiene un 80% de rdto. Antes de realizar la segunda reacción se lava la fase perfluorada con agua. Esto no nos permite recuperar el catalizador en buenas condiciones y por tanto no se continúan ensayando las reacciones.

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los ciclos.

Exp.	Tiempo (h)	50 (%)
1	15	90
2	7	80
3	7	76
4	7	75
5	7	78

1,3-difenilpropeno, 50¹¹⁹

C₁₅H₁₄ **PM= 194.2 g/mol**

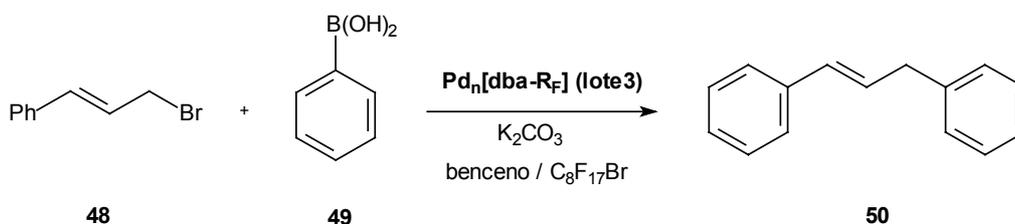
Tr= 9.663 min. Condiciones CG= 75/1/15/240/10

IR (film) ν (cm⁻¹): 3086, 3065, 3030, 2924, 1701, 1602, 1497, 1455, 1026, 963, 738, 695.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.51 (d, J= 6.6 Hz, 2H), 6.4 (m, 2H), 7.3 (m, 10Harom)

¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 39.25, 126.04, 126.10, 127.02, 128.32, 128.42, 128.58, 129.13, 130.98, 137.38, 140.07.

III.4.3.1.2. Caso 2. Estudio de la evolución de la reacción. Mejora del TON



En un balón de 50 mL de 2 bocas, provisto de agitación magnética, embudo de adición de presión compensada, refrigerante de reflujo y bajo atmósfera inerte, se introducen 0.200 g (1.016 mmol) de bromuro de cinamilo, **48** 1.24 g (8.98 mmol) de carbonato potásico anhidro y 0.0010 g de **Pd_n[dba-R_F] (lote 3)**, 30.08 % en peso de Pd) (2.826·10⁻³ mmol, 0.278 % molar de Pd.) en una mezcla de 7 mL de benceno y 5 mL de bromuro de perfluorooctilo. Lentamente se adiciona una disolución de 0.148 g (1.218 mmol) de ácido fenilborónico, **49** en 1 mL de benceno.

En el crudo de reacción se introducen 0.074 g de undecano (patrón interno) de manera que se pueda estudiar cómo se consume el producto de partida y seguir la aparición del producto de la reacción a partir de las rectas de calibrado. Se deja la mezcla

¹¹⁹ Pajuelo, F. *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Barcelona, 1997.

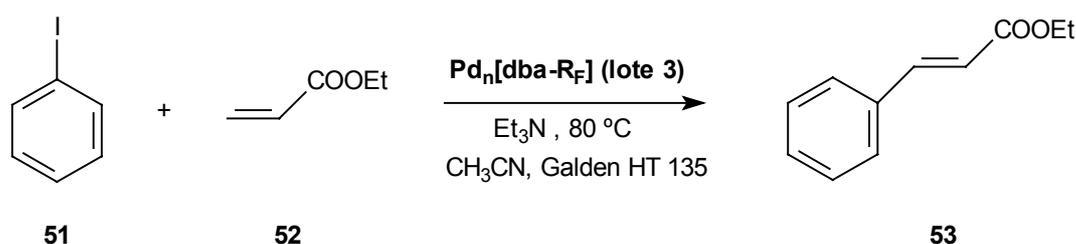
de reacción a reflujo y se sigue la evolución de la reacción mediante cromatografía de gases.

Previamente se han realizado las 2 rectas de calibrado del bromuro de cinamilo, **48** y del 1,3-difenilpropeno, **50**. Se preparan las muestras patrón y se analizan por cromatografía de gases. Cada muestra patrón contiene una determinada cantidad de producto y una cantidad conocida de patrón interno (undecano) (ver parte teórica apartado III.3.3.1.).

A partir de la recta de calibrado realizada para el 1,3-difenilpropeno se calcula el rendimiento total de la reacción. De esta manera se tiene un 60% de rendimiento al cabo de 600 min. (TON = 206 y un TOF = 21h⁻¹).

III.4.3.2. Reacciones de Heck catalizadas por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por 4,4'-bis(perfluorooctil)dibencilidenacetona, dba-R_F

III.4.3.2.1. Reacción de Heck entre acrilato de etilo, **52** y yodobenceno, **51**. Caso 1



En un reactor cerrado de 25 mL se introducen 0.109 mL (0.10 g, 1.00 mmol) de acrilato de etilo, **52**, 0.075 mL (0.136 g, 0.667 mmol) de yodobenceno, **51**, 0.185 mL (0.135 g, 1.33 mmol) de trietilamina y 0.075 g de **Pd_n[dba-R_F] (lote 3)**, 30.08 % en peso de Pd) (0.212 mmol de Pd, 31.8 % molar de Pd). Se desgasifica, se hace pasar una corriente de nitrógeno y se añaden en una mezcla de 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de Galden[®] HT 135. La mezcla de reacción se calienta a 80°C. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía de gases. Al cabo de 6 horas se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Rápidamente tiene lugar la separación de las dos fases (orgánica-fluorada). A continuación se decanta la fase orgánica y se lava con una solución de HCl 1M. Se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite que se identifica espectroscópicamente como **53**[†].

[†] La reacción de Heck también se lleva a cabo en las mismas condiciones experimentales con el mismo catalizador pero utilizando otras mezclas de disolventes como bifase: **tolueno-galden[®] HT 135 (80-100 °C)**
1° ciclo: Al cabo de 7 h se obtiene aproximadamente un 70% de rendimiento de **53**. **2° ciclo:** En 6 horas se obtiene aproximadamente un 77% de rendimiento de **53**. **3° ciclo:** Se obtiene una mezcla de productos (yodobenceno/ cinamato de etilo) en una proporción 3/1 respectivamente. No se sigue con la serie de experimentos.

perfluorooctilo. La mezcla de reacción se calienta a 80°C. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía de gases.

Al cabo de 24 horas se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Rápidamente tiene lugar la separación de las dos fases (orgánica-fluorada). Se decanta la fase orgánica y se lava con una solución de HCl 1M, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite que se identifica espectroscópicamente como **53**.

La fase fluorada que contiene el catalizador se recupera y se reutiliza en experimentos sucesivos. El mismo procedimiento experimental se repite 4 veces utilizando la misma fase fluorada que se recupera.

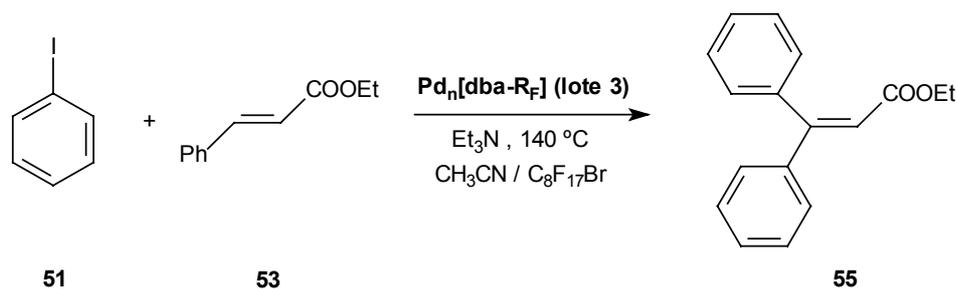
En la tabla siguiente se recogen los resultados obtenidos en cada experimento.

Exp.	Tiempo (h)	53 (%)
1	24	49
2	48	65
3	48	70
4	48	71
5	72	67

III.4.3.2.3. Reacción de Heck entre acrilato de etilo, **52** y yodobenceno, **51**. Caso 3

En un reactor cerrado de 25 mL se introducen 6.1 mL (5.60 g, 0.056 mol) de acrilato de etilo, **52**, 3.0 mL (5.712 g, 0.028 mol) de yodobenceno, **51**, 7.75 mL (5.65 g, 0.056 mol) de trietilamina y 0.010 g de **Pd_n[dba-R_F]** (lote **3**, 30.08 % en peso de Pd) ($2.826 \cdot 10^{-5}$ mol de Pd, 0.1 % molar de Pd). Se desgasifica, se hace pasar una corriente de nitrógeno y se añaden en una mezcla de 15 mL de acetonitrilo y 8 mL de Galden® HT 135. La mezcla de reacción se calienta a 80°C. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía de gases.

Al cabo de 11 horas se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Rápidamente tiene lugar la separación de las dos fases (orgánica-fluorada). Se decanta la fase orgánica y se lava con una solución de HCl 1M, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene 4.53 g de **53** (0.026 mol, 92% rdt.).

III.4.3.2.4. Reacción de Heck entre cinamato de etilo, **53** y yodobenceno, **51**

En un reactor cerrado de 25 mL se introducen 0.095 mL (0.100 g, 0.57 mmol) de cinamato de etilo, **53**, 0.064 mL (0.116 g, 0.57 mmol) de yodobenceno, **51**, 0.236 mL (0.173 g, 1.71 mmol) de trietilamina y 0.128 g de **Pd_n[dba-R_F] (lote 3)**, 30.08 % en peso de Pd) (0.362 mmol de Pd, 63.5 % molar de Pd). Se desgasifica, se hace pasar una corriente de nitrógeno y se añaden en una mezcla de 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de bromuro de perfluorooctilo. La mezcla de reacción se calienta a 140°C. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía de gases.

Al cabo de 2 días se había consumido todo el yodobenceno pero queda cinamato de etilo y se adicionan 0.064 mL (0.116 g, 0.57 mmol) de yodobenceno, **51**. Al cabo de 4 días se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Rápidamente tiene lugar la separación de las dos fases (orgánica-fluorada). Se decanta la fase orgánica y se lava con una solución de HCl 1M, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.

La fase fluorada que contiene el catalizador se recupera y se reutiliza en experimentos sucesivos. El mismo procedimiento experimental se repite 4 veces utilizando la misma fase fluorada que se recupera. En los experimentos sucesivos se introducen directamente 0.128 mL (1.14 mmol) de yodobenceno, **51** y se dejan entre 4 y 5 días a 140 °C.

En todos los casos se recupera cinamato de etilo de partida junto con 3,3-difenil-2-propanoato de etilo, **55**. También se obtiene trazas de bifenilo.

El residuo que se obtiene en el experimento 5 se cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo 90:10. De esta manera se obtiene 0.073 g de 3,3-difenil-2-propanoato de etilo, **55** (50% rdt). Este producto se utiliza posteriormente para preparar las muestras patrones que se utilizan para realizar la recta de calibrado de **55** y poder determinar el rendimiento de cada experimento (ver parte teórica apartado III.3.3.2.)

Exp.	Tiempo (d)	55 (%)
1	96	48
2	96	69
3	96	51
4	120	47
5	96	50

3,3-difenil-2-propanoato de etilo, 55¹²¹

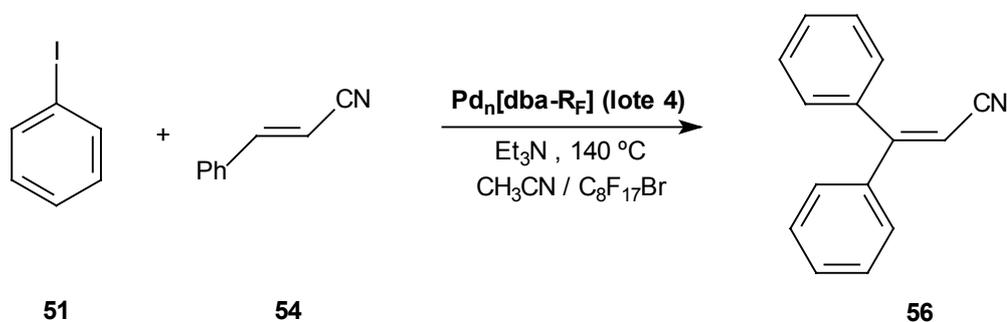
Fórmula molecular: C₁₇H₁₆O₂ **PM= 252.2 g/mol**

Tr= 11.323 min. Condiciones CG= 75/1/15/240/10

IR (film) ν (cm⁻¹): 1723, 1617, 1369, 1265, 1161, 1037, 772, 698, 611.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.10 (t, J= 7.3Hz, 3H), 4.04 (q, J= 7.3 Hz, 2H), 6.36 (s, 1H), 7.34 (m, 10H_{arom}).

¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.97, 60.02, 117.51, 127.83, 128.06, 128.27, 128.36, 129.12, 129.36, 139.00, 140.80, 156.41, 166.09.

III.4.3.2.5. Reacción de Heck entre cinamonitrilo, 54 y yodobenceno, 51


En un reactor cerrado de 25 mL se introducen 0.14 mL (0.145 g, 1.12 mmol) de cinamonitrilo, **54**, 0.239 mL (0.434 g, 2.13 mmol) de yodobenceno, **51**, 0.464 mL (0.338 g, 3.35 mmol) de trietilamina y 0.125 g de **Pd_n[dba-R_F] (lote 4)**, 37.64 % en peso de Pd) (0.442 mmol Pd, 39.5 % molarde Pd). Se desgasifica, se hace pasar una corriente de nitrógeno y se disuelve en una mezcla de 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de bromuro de perfluorooctilo. La mezcla de reacción se calienta a 140°C. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía de gases.

¹²¹ a) Moreno-Mañas, M.; Pérez, M.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7449-7452. b) Takahashi, H.; Fujiwara, K.; Ohta, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1498-1500. c) Patai, S.; Ikan, R.; *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1379-1381.

Al cabo de 4 días se trata el crudo de reacción. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Rápidamente tiene lugar la separación de las dos fases (orgánica-fluorada). Se decanta la fase orgánica y se lava con una solución de HCl 1M, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida.

La fase fluorada que contiene el catalizador se recupera y se reutiliza en experimentos sucesivos. El mismo procedimiento experimental se repite 4 veces utilizando la misma fase fluorada que se recupera.

En todos los casos se recupera cinamonitrilo de partida, **54** junto al producto de acoplamiento, **56**. También se obtienen trazas de bifenilo. Para cada caso la fase orgánica se cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo 95:5. De esta manera se separan los tres productos presentes en el residuo: bifenilo, cinamonitrilo y finalmente se obtiene **56** en forma de aceite.

Exp.	Tiempo (d)	56 (%) (54 %)
1	96	58 (28)
2	120	60 (17)
3	120	64 (19)
4	120	30 (49)
5	168	25 (56)

3,3-difenilacrilonitrilo, **56**¹²²

C₁₅H₁₁N PM= 205.3 g/mol

Tr= 10.677 min. Condiciones CG= 75/1/15/240/10

IR (film) ν (cm⁻¹): 3058, 2213, 1664, 1592, 1568, 1493, 1445, 1355, 1252, 1078, 1031, 828.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.74 (s, 1H), 7.40 (m, 10Harom).

III.4.4.3. Reacciones catalizadas por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por otros ligandos polifluorados



Se sigue el mismo procedimiento experimental y el mismo tratamiento del crudo de reacción que en el apartado III.4.3.2.1. pero con las siguientes condiciones específicas

¹²² a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Synlett* **1997**, 1157-1158. b) DiBiase, S.A.; Lipisko, B.A.; Haag, A.; Wolak, R.A.; Gokel, G.W. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4640-4649.

Acrilato de etilo, 52: 0.054 mL (0.049 g, 0.497 mmol)

Yodobenceno, 51: 0.037 mL (0.067 g, 0.33 mmol)

Trietilamina: 0.092 mL (0.067 g, 0.665 mmol)

Catalizador (según cada caso)

Disolvente: 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de bromuro de perfluorooctilo

Temperatura = 80°C

Catalizador:

Pd_nL4 (exceso Pd) (16.51 % en peso de Pd):

0.035 g (0.054 mmol, 16.4 % molar de Pd).

Resultados: 1º ciclo: 0.035 g de **53** (60% rdto., 0.199 mmol).

2º ciclo: Mezcla de producto de partida y producto final en proporción 19/79.

3º ciclo: Mezcla de producto de partida y producto final en proporción 70/30.

Observaciones: El catalizador parece haber perdido la solubilidad y se queda en la interfase de la reacción.

Pd_nL4 (exceso L4) (5.91 % en peso de Pd):

0.035 g (0.019 mmol, 5.75 % molar de Pd).

Resultados: 1º ciclo: 0.029 g de **53** (50% rdto., 0.165 mmol)

Observaciones: El catalizador parece haber perdido la solubilidad y se queda en la interfase de la reacción.

Pd_nL9 (46.49 % en peso de Pd):

0.015 g (0.065 mmol, 19.8 % molar de Pd).

Resultados: 1º ciclo: 0.030 g de **53** (52% rdto., 0.170 mmol)

Observaciones: El catalizador parece haber perdido la solubilidad y se queda en la interfase de la reacción.

Pd_nL10 (3.15 % en peso de Pd):

0.010 g (0.0029 mmol, 0.88% molar de Pd).

Resultados: 1º ciclo: 0.025 g de **53** (44% rdto., 0.145 mmol)

Observaciones: El catalizador parece haber perdido la solubilidad y se queda en la interfase de la reacción.

Pd_nL11 (27.40 % en peso de Pd):

0.013 g (0.033 mmol, 10.0 % molar de Pd).

Resultados: 1º ciclo: 0.027 g de **53** (46% rdto., 0.153 mmol)

Observaciones: El catalizador parece haber perdido la solubilidad y se queda en la interfase de la reacción.

CONCLUSIONES

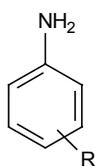
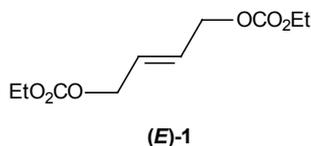
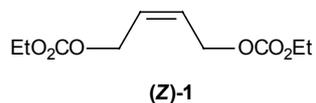
CONCLUSIONES

1. La reacción de anilinas no nucleófilas con (Z)-1,4-bis-(etoxicarbonilo)but-2-eno, **(Z)-1**, produce *N*-aril-4-viniloxazolidin-2-onas, **3**.
2. La reacción de anilinas con yoduro de perfluoroalquilo en presencia de Cu₂O conduce a la perfluoroalquilación de aquellas en las posiciones *orto* y *para*. Este es un nuevo método de perfluoroalquilación.
3. El método anterior puede ser extendido a la formación de oligómeros fuertemente fluorados.
4. Algunos compuestos perfluoroalquilados estabilizan nanopartículas de Pd.
5. Las nanopartículas del apartado anterior son activas en las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki y de Heck, son recuperadas en un sistema bifásico de disolventes y reutilizadas sin pérdida de actividad catalítica.

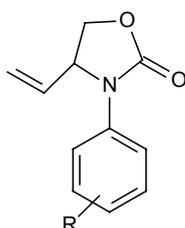
ÍNDICE DE FÓRMULAS

ÍNDICE DE FÓRMULAS

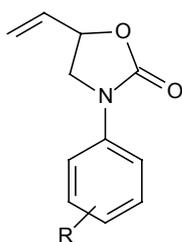
CAPÍTULO I



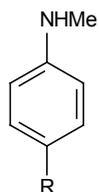
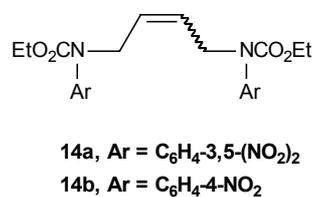
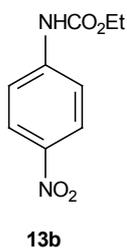
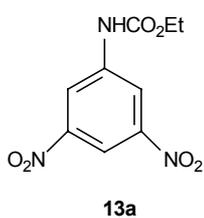
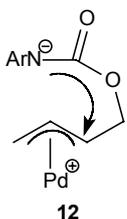
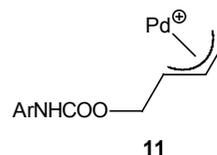
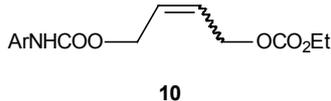
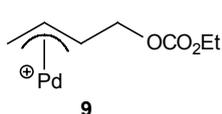
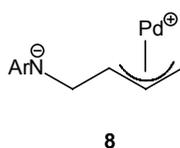
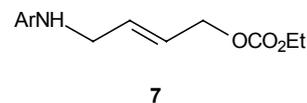
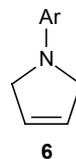
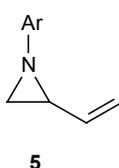
- R = 3,5-(NO₂)₂ **2a**
- R = 4-NO₂ **2b**
- R = 4-CN **2c**
- R = 3,5-(CF₃)₂ **2d**
- R = 3,5-(Cl)₂ **2e**
- R = 3-NO₂ **2f**
- R = 4-COOMe **2g**
- R = 3-Cl-4-F **2h**
- R = 4-CF₃ **2i**
- R = 4-I **2j**
- R = 4-Cl **2k**
- R = 4-H **2l**
- R = 4-OMe **2m**



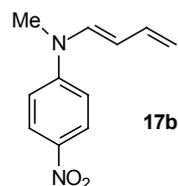
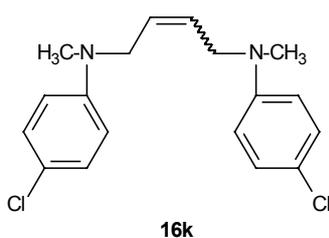
- R = 3,5-(NO₂)₂ **3a**
- R = 4-NO₂ **3b**
- R = 4-CN **3c**
- R = 3,5-(CF₃)₂ **3d**
- R = 3,5-(Cl)₂ **3e**
- R = 3-NO₂ **3f**
- R = 4-COOMe **3g**
- R = 3-Cl-4-F **3h**
- R = 4-CF₃ **3i**
- R = 4-I **3j**
- R = 4-Cl **3k**
- R = 4-H **3l**
- R = 4-OMe **3m**



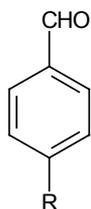
- R = 3,5-(NO₂)₂ **4a**
- R = 3,5-(CF₃)₂ **4d**
- R = 3,5-(Cl)₂ **4e**



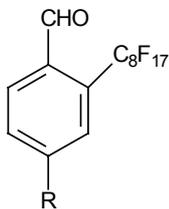
- R = Cl **15k**
- R = NO₂ **15b**



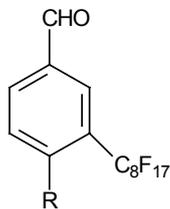
CAPÍTULO II



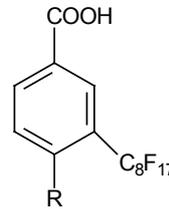
R= Cl **18a**
 R= NMe₂ **18b**
 R= OMe **18c**
 R= NHMe **18b'**



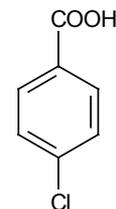
R= Cl **19a**
 R= OMe **19c**



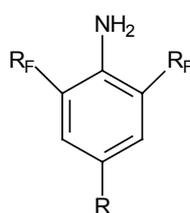
R= NMe₂ **20b**
 R= NHMe **20b'**
 R= OMe **20c**



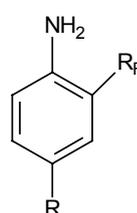
R= NHMe **21b'**
 R= OMe **21c**



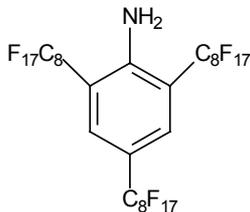
21a



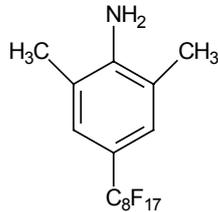
R_F= C₆F₁₃ R= ^tBu **22n'**
 R_F= C₈F₁₇ R= ^tBu **22n**
 R_F= C₁₀F₂₁ R= ^tBu **22n''**
 R_F= C₈F₁₇ R= CH₃ **22ñ**
 R_F= C₈F₁₇ R= Cl **22k**
 R_F= C₈F₁₇ R= CF₃ **22i**
 R_F= C₈F₁₇ R= H **22l**
 R_F= C₈F₁₇ R= Br **22o**
 R_F= C₈F₁₇ R= NH₂ **22r**



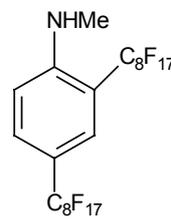
R_F= C₆F₁₃ R= ^tBu **23n'**
 R_F= C₈F₁₇ R= Cl **23k**
 R_F= C₈F₁₇ R= CF₃ **23i**
 R_F= C₈F₁₇ R= Br **23o**



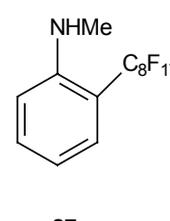
24



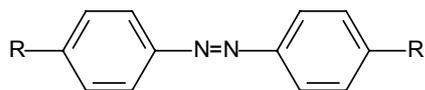
25p



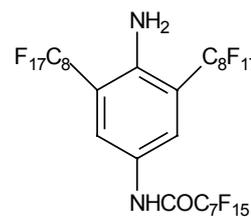
26



27

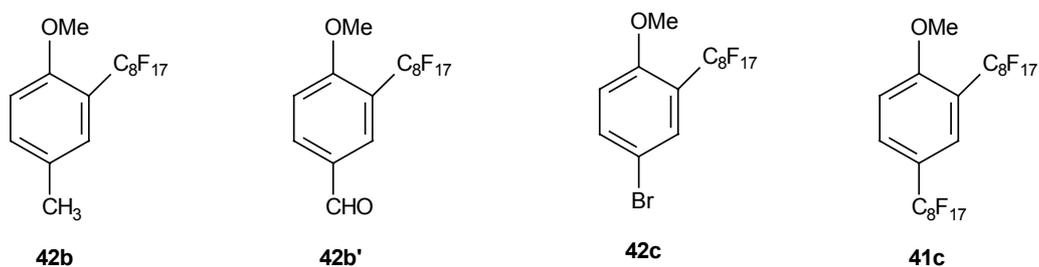
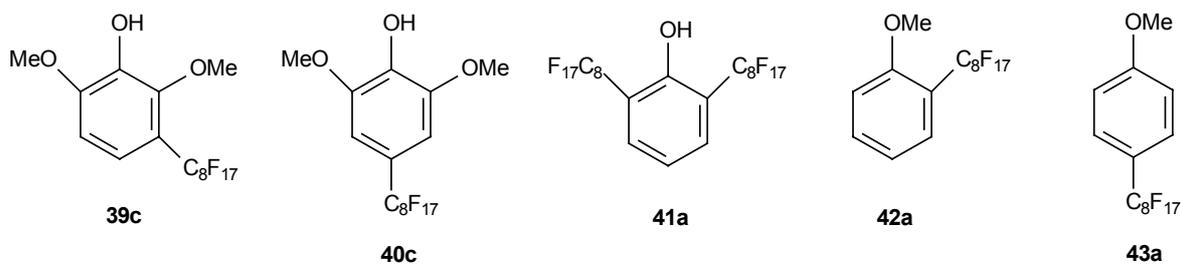
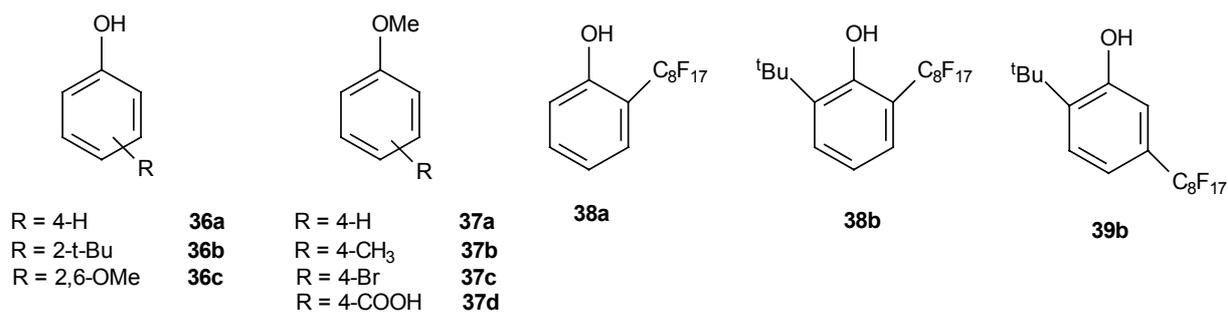
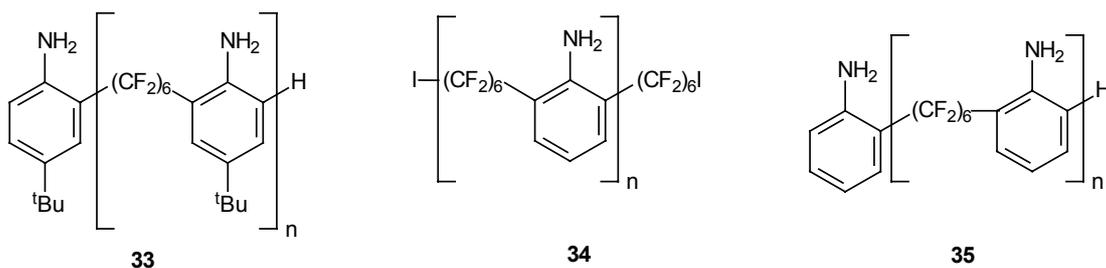
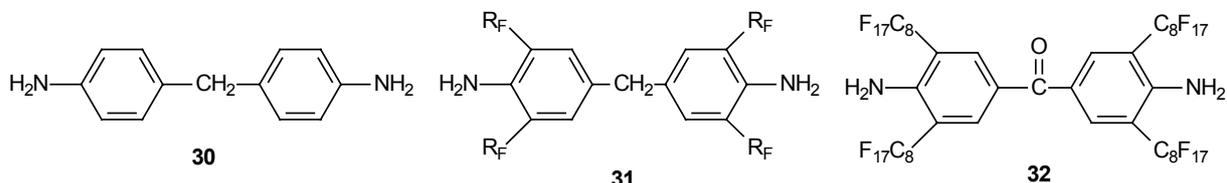


R= Cl **28k**
 R= CH₃ **28ñ**
 R= CF₃ **28i**
 R= ^tBu **28n**

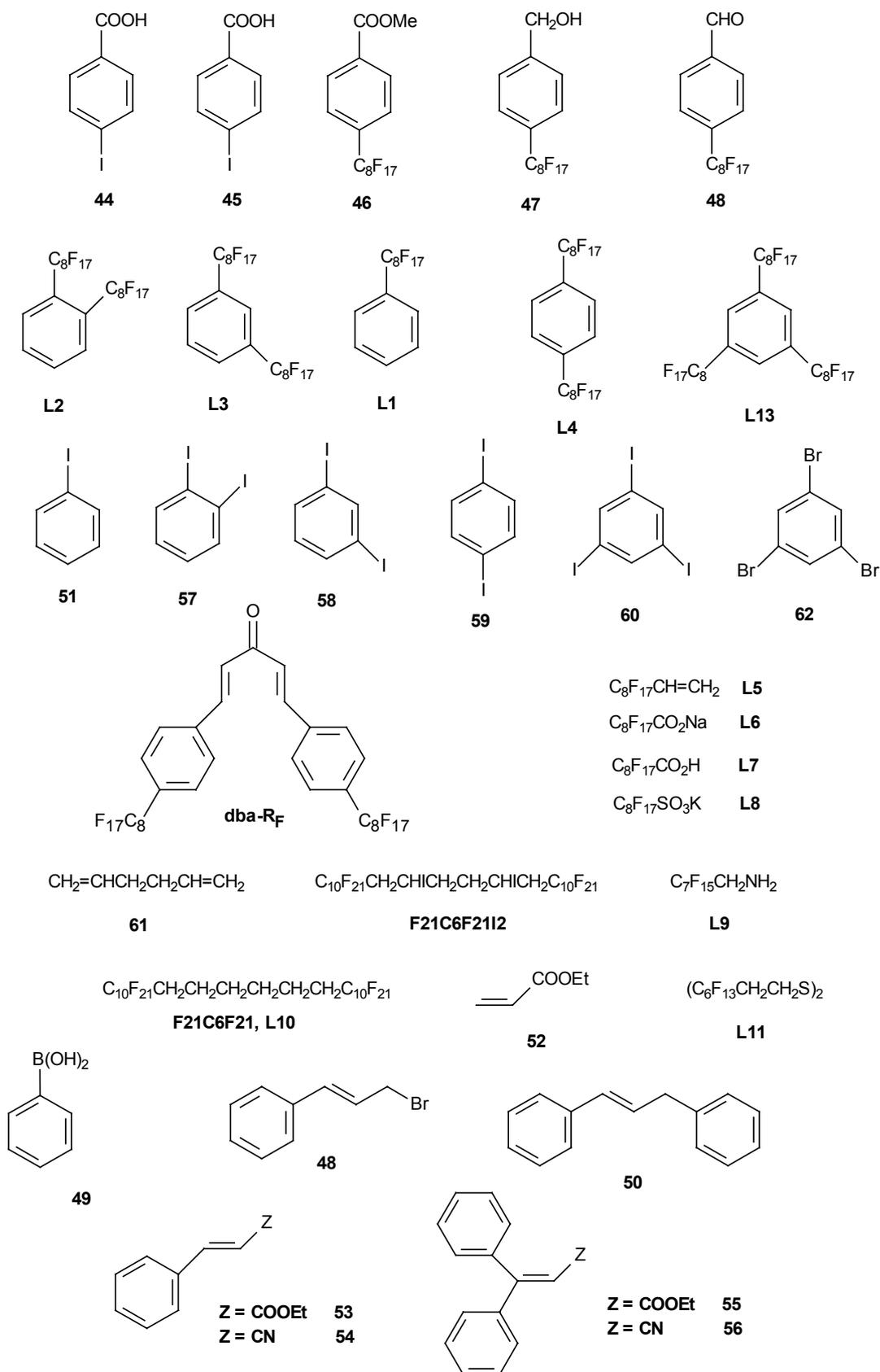


29

CAPÍTULO II



CAPÍTULO III



ANEXO 1

CARACTERÍSTICAS DE LA CELDA, DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE DE 4a

Crystal data

a = 5.2660(0.0020) alpha= 90.00(0.00)
 b = 12.8690(0.0040) beta = 90.00(0.00)
 c = 18.0690(0.0040) gamma= 90.00(0.00)
 V = 1224.50(0.66) cubic-Angstrom

Niggli reduced cell: 5.266 12.869 18.069 90.00 90.00 90.00

Niggli matrix: 27.7308 165.6112 326.4888

 0.0000 0.0000 0.0000

Transformation matrix: 1.00 0.00 0.00

 0.00 1.00 0.00

 0.00 0.00 1.00

C 11. H 9. N 3. O 6.

M = 279.209 (Atomic weights 1977)

Z = 4.00

D(calc.)= 1.5145 Mg/m**3

F(000) = 576.0

mu = 1.261 cm**-1 (Int.Tab. Vol.C, Table 4.2.4.2, p.193)

Lambda = 0.7106900 Angstrom

Number of atoms: 38

Atomic coordinates

Atom	X/a	Y/b	Z/c
C1	0.46851(59)	-0.04576(24)	-0.01326(21)
C2	0.53272(65)	-0.04380(25)	0.06084(20)
H2	0.66513(0)	-0.08475(0)	0.07842(0)
C3	0.39983(71)	0.01890(25)	0.10815(22)
N31	0.47186(89)	0.01883(31)	0.18605(21)
O32	0.67302(76)	-0.02004(35)	0.20384(18)
O33	0.33169(79)	0.06134(32)	0.23051(18)
C4	0.20191(67)	0.08099(25)	0.08537(28)
H4	0.11256(0)	0.12244(0)	0.11853(0)
C5	0.14297(66)	0.07891(24)	0.01195(26)
N51	-0.07096(60)	0.14257(24)	-0.01541(30)
O52	-0.19354(54)	0.19093(24)	0.03112(23)
O53	-0.11681(64)	0.14262(26)	-0.08092(24)
C6	0.27199(61)	0.01743(25)	-0.03813(21)
H6	0.22793(0)	0.01826(0)	-0.08797(0)
N11	0.59460(52)	-0.10950(23)	-0.06378(15)
C12	0.79953(59)	-0.17177(25)	-0.04776(23)
O13	0.92199(45)	-0.17585(20)	0.00750(17)
O14	0.85175(44)	-0.23060(21)	-0.10778(15)
C15A	0.72040(159)	-0.18672(67)	-0.17030(45)
H15A	0.82665(0)	-0.14777(0)	-0.20513(0)
C15B	0.63391(157)	-0.23379(81)	-0.15825(42)
H15B	0.52191(0)	-0.29100(0)	-0.14355(0)
C16	0.50231(82)	-0.12835(35)	-0.13856(19)
H16A	0.47205(0)	-0.06391(0)	-0.16497(0)
H16B	0.34833(0)	-0.16972(0)	-0.13847(0)
H16C	0.55424(0)	-0.07347(0)	-0.17210(0)
H16D	0.31879(0)	-0.13465(0)	-0.13960(0)
C17A	0.59515(201)	-0.27967(69)	-0.20086(60)
H17A	0.47760(0)	-0.31911(0)	-0.17466(0)

C17B	0.71252(230)	-0.24953(70)	-0.23530(55)
H17B	0.86059(0)	-0.21726(0)	-0.25138(0)
C18A	0.66706(343)	-0.30148(148)	-0.26966(76)
H18A	0.78542(0)	-0.25949(0)	-0.29342(0)
H18B	0.59901(0)	-0.35872(0)	-0.29401(0)
C18B	0.58587(262)	-0.30651(95)	-0.28279(64)
H18C	0.43714(0)	-0.33968(0)	-0.26824(0)
H18D	0.64478(0)	-0.31375(0)	-0.33104(0)

Bond distances (Angstrom)

(Corrections following Busing & Levy, Acta Cryst.(1964).17,142)

	uncorrected distance	lower bound	upper bound	riding motion	non-correlated motion
C1 - C2	1.3812(52)	1.3815	1.5401	1.3881	1.4608
C1 - C6	1.3907(46)	1.3909	1.6085	1.3964	1.4997
C1 - N11	1.3954(44)	1.3955	1.5707	1.4003	1.4831
C2 - H2	0.9299(34)				
C2 - C3	1.3680(50)	1.3683	1.5726	1.3751	1.4704
C3 - N31	1.4578(55)	1.4601	1.6695	1.4797	1.5648
C3 - C4	1.3763(51)	1.3767	1.6089	1.3864	1.4928
N31 - O32	1.2148(61)	1.2202	1.6110	1.2612	1.4156
N31 - O33	1.2204(56)	1.2244	1.6389	1.2610	1.4316
C4 - H4	0.9300(42)				
C4 - C5	1.3627(68)	1.3628	1.5186	1.3662	1.4407
C5 - N51	1.4781(50)	1.4790	1.7333	1.4938	1.6062
C5 - C6	1.3807(53)	1.3807	1.5629	1.3823	1.4718
N51 - O52	1.2292(56)	1.2315	1.5444	1.2562	1.3880
N51 - O53	1.2081(69)	1.2141	1.4572	1.2469	1.3357
C6 - H6	0.9300(38)				
N11 - C12	1.3750(43)	1.3751	1.5955	1.3802	1.4853
N11 - C16	1.4563(45)	1.4576	1.6577	1.4727	1.5577
C12 - O13	1.1898(48)	1.1923	1.4210	1.2137	1.3066
C12 - O14	1.3509(47)	1.3520	1.5500	1.3659	1.4510
O14 - C15A	1.4400(87)	1.4401	1.6700	1.4450	1.5550
O14 - C15B	1.4660(84)	1.4663	1.6807	1.4729	1.5735
C15A - H15A	0.9800(83)				
The distance C15A-C15B = 0.7885 is too short					
C15A - C15B	0.7885(128)	0.7906	1.2181	0.8181	1.0044
C15A - C16	1.4873(94)	1.4877	1.7376	1.4973	1.6127
C15A - C17A	1.4734(128)	1.4734	1.6789	1.4755	1.5761
C15A - C17B	1.4264(127)	1.4296	1.6926	1.4558	1.5611
H15A - C17B	1.5406(97)				
H15A - H17B	1.2369(2)				
C15B - H15B	0.9800(95)				
C15B - C16	1.5646(109)	1.5650	1.7781	1.5740	1.6716
The distance C15B-C17A = 0.9915 is too short					
C15B - C17A	0.9915(134)	0.9915	1.3037	0.9946	1.1476
C15B - H17A	1.4039(96)				
C15B - C17B	1.4665(127)	1.4667	1.7457	1.4731	1.6062
H15B - C17A	1.1146(108)				
H15B - H17A	0.7080(1)				
C16 - H16A	0.9700(43)				
C16 - H16B	0.9700(44)				
C16 - H16C	0.9700(41)				
C16 - H16D	0.9700(43)				
H16A - H16C	0.4680(2)				
H16B - H16D	0.4778(1)				

C17A - H17A 0.9300(102)
 The distance C17A-C17B = 0.9590 is too short
 C17A - C17B 0.9590(150) 0.9591 1.3712 0.9648 1.1651
 C17A - C18A 1.3295(180)
 C17A - C18B 1.5209(158)
 C17B - H17B 0.9300(114)
 The distance C17B-C18A = 0.9432 is too short
 C17B - C18A 0.9432(194)
 C17B - H18A 1.1255(102)
 C17B - C18B 1.3110(161)
 H17B - C18A 1.5239(184)
 H17B - H18A 1.0144(2)
 C18A - H18A 0.9299(176)
 C18A - H18B 0.9298(178)
 The distance C18A-C18B = 0.4932 is too short
 C18A - C18B 0.4932(217)
 C18A - H18C 1.3070(182)
 C18A - H18D 1.1264(139)
 H18A - C18B 1.2277(134)
 H18A - H18D 1.2240(2)
 H18B - C18B 0.7052(122)
 H18B - H18C 1.0017(3)
 H18B - H18D 0.9169(2)
 C18B - H18C 0.9299(133)
 C18B - H18D 0.9301(118)
 Number of bond distances: 64

Bond angles (degrees)

(e.s.d. following Cruickshank, Internat. Tables, II, 1959, p.331)

Angle	e.s.d	Angle	e.s.d
C6 - C1 - N11	119.11 0.28	H15A- C15A- C15B	154.16 1.25
C2 - C1 - N11	121.90 0.32	C15A- H15A- H17B	98.43 0.49
C2 - C1 - C6	118.99 0.32	C15A- H15A- C17B	64.51 0.62
C1 - C2 - C3	119.43 0.34	C17B- H15A- H17B	37.13 0.35
C1 - C2 - H2	120.29 0.35	O14 - C15B- C15A	72.44 0.83
H2 - C2 - C3	120.29 0.33	C15A- C15B- C17B	71.39 0.90
C2 - C3 - C4	122.88 0.33	C15A- C15B- H17A	151.78 1.21
C2 - C3 - N31	118.03 0.34	C15A- C15B- C17A	111.22 1.30
N31 - C3 - C4	119.09 0.36	C15A- C15B- C16	69.66 0.91
C3 - N31 - O33	118.55 0.36	C15A- C15B- H15B	178.28 1.36
C3 - N31 - O32	118.86 0.38	O14 - C15B- C17B	111.93 0.65
O32 - N31 - O33	122.53 0.45	O14 - C15B- H17A	127.74 0.61
C3 - C4 - C5	116.89 0.37	O14 - C15B- C17A	131.36 0.94
C3 - C4 - H4	121.56 0.34	O14 - C15B- C16	100.42 0.54
H4 - C4 - C5	121.55 0.46	O14 - C15B- H15B	108.87 0.69
C4 - C5 - C6	122.49 0.40	H17A- C15B- C17B	81.78 0.58
C4 - C5 - N51	119.23 0.36	C17A- C15B- C17B	40.42 0.77
N51 - C5 - C6	118.26 0.29	C17A- C15B- H17A	41.37 0.66
C5 - N51 - O53	118.71 0.38	C16 - C15B- C17B	117.43 0.68
C5 - N51 - O52	116.88 0.30	C16 - C15B- H17A	117.81 0.69
O52 - N51 - O53	124.40 0.49	C16 - C15B- C17A	127.00 0.96
C1 - C6 - C5	119.30 0.30	H15B- C15B- C17B	108.87 0.75
C5 - C6 - H6	120.35 0.38	H15B- C15B- H17A	27.98 0.28
C1 - C6 - H6	120.35 0.35	H15B- C15B- C17A	68.85 0.74
C1 - N11 - C16	123.10 0.29	H15B- C15B- C16	108.86 0.83
C1 - N11 - C12	125.34 0.28	C15B- H15B- H17A	111.53 0.51
C12 - N11 - C16	111.11 0.29	C15B- H15B- C17A	56.06 0.70

N11 - C12 - O14	108.50	0.27	C17A- H15B- H17A	56.17	0.54
N11 - C12 - O13	128.89	0.32	C15A- C16 - C15B	29.81	0.47
O13 - C12 - O14	122.59	0.37	N11 - C16 - C15B	101.98	0.38
C12 - O14 - C15B	110.84	0.39	N11 - C16 - C15A	100.62	0.40
C12 - O14 - C15A	108.20	0.41	C15B- C16 - H16D	111.37	0.46
C15A- O14 - C15B	31.47	0.45	C15B- C16 - H16C	111.38	0.50
O14 - C15A- C17B	115.96	0.70	C15B- C16 - H16B	83.95	0.43
O14 - C15A- C17A	100.99	0.66	C15B- C16 - H16A	134.62	0.54
O14 - C15A- C16	105.45	0.56	C15A- C16 - H16D	136.02	0.51
O14 - C15A- C15B	76.09	0.86	C15A- C16 - H16C	84.79	0.44
O14 - C15A- H15A	115.48	0.70	C15A- C16 - H16B	111.65	0.47
C17A- C15A- C17B	38.58	0.58	C15A- C16 - H16A	111.65	0.49
C16 - C15A- C17B	125.54	0.72	N11 - C16 - H16D	111.37	0.34
C16 - C15A- C17A	102.06	0.66	N11 - C16 - H16C	111.37	0.31
C15B- C15A- C17B	77.01	0.96	N11 - C16 - H16B	111.64	0.34
C15B- C15A- C17A	38.85	0.89	N11 - C16 - H16A	111.65	0.32
C15B- C15A- C16	80.53	0.90	H16C- C16 - H16D	109.25	0.40
H15A- C15A- C17B	77.15	0.68	H16B- C16 - H16D	28.52	0.13
H15A- C15A- C17A	115.48	0.80	H16B- C16 - H16C	129.52	0.46
H15A- C15A- C16	115.48	0.70	H16A- C16 - H16D	84.16	0.34
H16A- C16 - H16C	27.92	0.12	C15A- C17B- C18B	150.54	1.00
H16A- C16 - H16B	109.44	0.42	C15A- C17B- H18A	145.38	0.92
C16 - H16A- H16C	76.04	0.26	C15A- C17B- C18A	161.99	1.38
C16 - H16B- H16D	75.74	0.27	C15A- C17B- H17B	88.84	0.82
C16 - H16C- H16A	76.04	0.25	H18A- C17B- C18B	59.94	0.72
C16 - H16D- H16B	75.74	0.26	C18A- C17B- C18B	16.99	1.13
C15B- C17A- H15B	55.09	0.67	C18A- C17B- H18A	52.53	1.01
C15A- C17A- H15B	85.00	0.67	H17B- C17B- C18B	118.15	1.12
C15A- C17A- C15B	29.93	0.68	H17B- C17B- H18A	58.22	0.54
H15B- C17A- C18B	149.71	1.03	H17B- C17B- C18A	108.88	1.50
H15B- C17A- C18A	159.99	1.17	H15A- H17B- C17B	89.46	0.58
H15B- C17A- C17B	151.50	1.30	C17B- H17B- H18A	70.58	0.62
H15B- C17A- H17A	39.23	0.42	C17B- H17B- C18A	35.85	0.95
C15B- C17A- C18B	153.86	1.16	H15A- H17B- H18A	146.81	0.02
C15B- C17A- C18A	142.48	1.26	H15A- H17B- C18A	124.33	0.63
C15B- C17A- C17B	97.49	1.21	C18A- H17B- H18A	36.46	0.63
C15B- C17A- H17A	93.83	0.96	C17B- C18A- H17B	35.27	0.89
C15A- C17A- C18B	124.30	0.88	C17A- C18A- H17B	80.66	0.98
C15A- C17A- C18A	113.22	1.03	C17A- C18A- C17B	46.15	0.96
C15A- C17A- C17B	68.06	0.87	H17B- C18A- H18D	112.51	1.16
C15A- C17A- H17A	123.39	0.90	H17B- C18A- H18C	151.98	1.44
C18A- C17A- C18B	18.39	0.76	H17B- C18A- C18B	141.01	2.98
C17B- C17A- C18B	58.73	0.93	H17B- C18A- H18B	157.47	1.73
C17B- C17A- C18A	45.18	0.99	H17B- C18A- H18A	40.41	0.76
H17A- C17A- C18B	110.50	1.00	C17B- C18A- H18D	140.70	1.64
H17A- C17A- C18A	123.39	1.19	C17B- C18A- H18C	119.26	1.73
H17A- C17A- C17B	168.53	1.38	C17B- C18A- C18B	129.02	3.02
H15B- H17A- C17A	84.60	0.62	C17B- C18A- H18B	166.11	2.10
C15B- H17A- C17A	44.80	0.70	C17B- C18A- H18A	73.85	1.21
C15B- H17A- H15B	40.49	0.36	C17A- C18A- H18D	157.01	1.36
C15B- C17B- C17A	42.09	0.82	C17A- C18A- H18C	78.30	0.96
H15A- C17B- C17A	111.45	0.97	C17A- C18A- C18B	103.33	2.34
H15A- C17B- C15B	69.93	0.56	C17A- C18A- H18B	119.99	1.42
C15A- C17B- C17A	73.36	0.92	C17A- C18A- H18A	119.99	1.42
C15A- C17B- C15B	31.60	0.50	H18C- C18A- H18D	82.54	0.98
C15A- C17B- H15A	38.33	0.42	C18B- C18A- H18D	54.39	1.93
C17A- C17B- C18B	82.57	1.06	C18B- C18A- H18C	32.55	2.16
C17A- C17B- H18A	141.19	1.26	H18B- C18A- H18D	51.90	0.70
C17A- C17B- C18A	88.67	1.41	H18B- C18A- H18C	49.78	0.85

C17A- C17B- H17B	157.47	1.42	H18B- C18A- C18B	48.27	2.09
C15B- C17B- C18B	123.71	0.93	H18A- C18A- H18D	72.34	1.07
C15B- C17B- H18A	176.24	0.96	H18A- C18A- H18C	148.05	1.82
C15B- C17B- C18A	130.63	1.28	H18A- C18A- C18B	115.80	3.19
C15B- C17B- H17B	118.14	0.98	H18A- C18A- H18B	120.01	1.99
H15A- C17B- C18B	154.89	0.94	H17B- H18A- C18A	103.13	1.01
H15A- C17B- H18A	107.09	0.68	C17B- H18A- C18A	53.61	1.05
H15A- C17B- C18A	159.13	1.38	C17A- C18B- C18A	58.28	2.08
H15A- C17B- H17B	53.41	0.47	C17A- C18B- C17B	38.70	0.66
C17B- H18A- H17B	51.20	0.50	H18B- C18B- H18D	66.57	0.95
C18A- H18A- H18D	61.27	1.11	H18B- C18B- H18C	74.13	1.16
C18A- H18A- C18B	21.21	1.25	H18A- C18B- H18D	67.49	0.79
H17B- H18A- H18D	163.26	0.02	H18A- C18B- H18C	172.46	1.43
H17B- H18A- C18B	118.74	0.59	C18A- C18B- H18D	100.07	2.30
C17B- H18A- H18D	112.13	0.50	C18A- C18B- H18C	130.87	3.06
C17B- H18A- C18B	67.55	0.80	C17B- C18B- H18D	119.99	1.15
C18B- H18A- H18D	44.59	0.61	C17B- C18B- H18C	120.01	1.28
C18A- H18B- H18D	75.17	1.03	C17A- C18B- H18D	157.58	1.20
C18A- H18B- H18C	85.08	1.03	C17A- C18B- H18C	81.73	0.90
C18A- H18B- C18B	31.46	1.48	H18C- C18B- H18D	120.00	1.33
H18C- H18B- H18D	114.11	0.02	H18B- H18C- C18B	42.62	0.82
C18B- H18B- H18D	68.54	0.98	C18A- H18C- C18B	16.58	1.14
C18B- H18B- H18C	63.25	1.04	C18A- H18C- H18B	45.14	0.77
H18A- C18B- H18B	109.91	1.35	H18B- H18D- C18B	44.89	0.73
C18A- C18B- H18B	100.27	2.82	H18A- H18D- C18B	67.92	0.74
C18A- C18B- H18A	43.00	2.41	H18A- H18D- H18B	96.54	0.02
C17B- C18B- H18B	132.15	1.45	C18A- H18D- C18B	25.54	1.00
C17B- C18B- H18A	52.51	0.66	C18A- H18D- H18B	52.94	0.73
C17B- C18B- C18A	33.98	2.20	C18A- H18D- H18A	46.38	0.77
C17A- C18B- H18B	119.54	1.29			
C17A- C18B- H18A	90.74	0.82	Number of angles:	232	