



Universitat Autònoma de Barcelona

Part I - Reacció de Matsuda-Heck: Estudi de la seva viabilitat en medi aquós; utilització per a la síntesi de compostos altament fluorats

Part II - Preparació de colorants hidrofòbics derivats d'azobenzè i d'antraquinona

Memòria presentada a l'Escola de Postgrau de la Universitat Autònoma de Barcelona per optar al grau de Doctor en Química per:

Jordi Salabert Sabaté

Dirigida i amb el vistiplau

Dra. Adelina Vallribera Massó

Dra. Rosa María Sebastián Pérez

Departament de Química (Facultat de Ciències)
Bellaterra (Barcelona) a setembre de 2013

Índex

Agraïments	xi
Abreviatures.....	xiii
Publicacions.....	xvii
Resum	xix
Abstract.....	xx
PART I: Aspectes no convencionals de la reacció de Matsuda-Heck.....	xxi
Capítol 1. La reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós	1
1. Introducció.....	1
1.1. La catàlisi amb metalls de transició.....	1
1.2. La reacció de Mizoroki-Heck	1
1.3. Mecanisme de la reacció de Mizoroki-Heck	2
1.3.1. Activació del catalitzador	3
1.3.2. Addició oxidant	5
1.3.3. Inserció migratòria.....	6
1.3.4. Terminació.....	9
1.3.5. Nanopartícules metàl·liques	10
1.4. La reacció de Matsuda Heck	11
1.5. Aspectes mecanístics de la reacció de Matsuda-Heck	13
1.6. Aplicacions de la reacció de Matsuda-Heck.....	15
1.7. La reacció de Matsuda Heck en medi aquós	17
2. Objectius.....	19
3. Resultats i discussió de l'estudi de la reacció de Matsuda-Heck en aigua.....	21
3.1. Estudis comparatius entre el metanol i l'aigua.....	21
3.2. Estudi cinètic de la reacció de Matsuda-Heck en aigua	21
3.3. Assaig de catalitzadors per a la reacció de Matsuda-Heck en aigua	23
3.4. Efecte de la temperatura	24

3.5. Efecte de l'addició d'una base externa	24
3.6. Efecte de l'addició d'un tensioactiu	26
3.8. <i>Scope</i> de la reacció de Matsuda-Heck en aigua	29
3.8.1. Reacció genèrica i condicions optimitzades	29
3.8.2. Productes derivats de la sal de diazoni 1	31
3.8.3. Productes derivats de la sal de diazoni 2	33
3.8.4. Productes derivats de la sal de diazoni 3	35
3.8.5. Productes derivats de la sal de diazoni 4	37
3.9. Anàlisi comparativa de la reactivitat de les diferents sals de diazoni enfront els diferents tipus d'alquens	38
3.9.1. Acrilats	38
3.9.2. Etilvinil cetona.....	40
3.9.3. Estirens	41
3.9.4. Al·lil benzè	42
3.10. Estereoquímica dels productes obtinguts per la reacció de Matsuda-Heck en aigua.....	42
3.10.1. Alquens monosubstituïts	42
3.10.2. Alquens 1,2-disubstituïts	42
3.10.3. Alcohols al·lílics.....	44
3.11. Efectes estèrics dels substituents de la sal de diazoni en <i>orto</i>	44
4. Conclusions	47
Capítol 2. Síntesi de nous compostos altament fluorats emprant la reacció de Matsuda-Heck. Metodologia i estudi mecanístic.	49
1. Introducció a la química del fluor.....	49
1.1. Història	49
1.1.1. El fluor.....	49
1.1.2. Els compostos organofluorats.....	51
1.2. Característiques dels compostos altament fluorats	54
1.2.1. Característiques físiques	54
1.2.2. Característiques químiques.....	56

1.3. Obtenció de compostos organofluorats	57
1.3.1. Mètode <i>halax</i> (per intercanvi d'halogen)	58
1.3.2. Mètode del fluorur metàl·lic (Flutec [®])	58
1.3.3. Fluoració electroquímica (ECF)	59
1.4. Aplicacions dels compostos altament fluorats.....	60
1.4.1. Materials i polímers.....	60
1.4.2. Refrigerants i lubricants.....	61
1.4.3. Propel·lents i escumants	62
1.4.4. Agents antiincendis	62
1.4.5. Catàlisi bifàsica	63
1.5. Antecedents en el grup	64
1.5.1. Perfluoroalquilació directa	64
1.5.2. Catàlisi bifàsica fluorada	65
1.5.3. Estabilització NPs metàl·liques	66
1.5.4. Aerogels.....	70
2. Objectius.....	73
3. Resultats i discussió.....	75
3.1. Estudi preliminar sobre la viabilitat del procés	75
3.2. Síntesi i aïllament de la sal de diazoni altament fluorada 42	77
3.3. Estudi de la reactivitat de la sal de diazoni 42 en la reacció de Matsuda-Heck	80
3.3.1. Optimització de les condicions.....	80
3.3.2. Síntesi d'un compost carbonílic α,β -insaturat altament fluorat	84
3.3.3. Síntesi d'èsters α,β -insaturats altament fluorats	86
3.3.4. Síntesi d'un compost altament fluorat poli insaturat.....	88
3.3.5. Síntesi de compostos estilbènics altament fluorats.....	89
3.3.6. Síntesi d'un alquè altament fluorat trisubstituït.....	98
3.3.7. Els cristalls líquids i les substàncies altament fluorades, el cas de 50	99
3.4. Estudi mecanístic.....	103
3.4.1. Estudi mecanístic usant acetat de pal·ladi com a catalitzador.....	104

3.4.2. Estudi mecanístic usant el pal·ladacicle 7 com a catalitzador.....	109
3.4.3. Nanopartícules de pal·ladi	111
4. Conclusions	117
PART II: Colorants i pigments hidròfobs: derivats d'azo compostos i d'antraquinona.....	119
Introducció a la química del color	121
El color	121
La importància del color.....	123
Breu història dels colorants i pigments.....	123
Classificació de colorants i pigments	125
Capítol 3. Colorants azoics hidrofòbics altament fluorats.....	128
1. Introducció als colorants azoics.....	128
2. Objectius.....	133
3. Resultats i discussió.....	135
3.1. Síntesi dels colorants azoics bifuncionals altament fluorats 58 i 59	135
3.2. Avaluació de les propietats òptiques dels colorants 58 i 59.....	136
3.3. Avaluació de la hidrofòbia dels colorants 58 i 59	138
4. Conclusions	141
Capítol 4. Colorants i pigments hidrofòbics basats en antraquinona. Aplicació en teixit de cotó.....	143
1. Introducció als colorants/pigments basats en antraquinona	143
2. Objectius.....	145
3. Resultats i discussió.....	146
3.1. Estratègia sintètica A: 1,4-diaminoantraquinona com a punt d'inici.....	147
3.1.1. Intent de S _N Ar directa de l'1,4-diaminoantraquinona sobre 61	147
3.1.2. Intent de formació d'un derivat isocianat de l'1,4-diaminoantraquinona i posterior reacció amb un nucleòfil.....	152
3.2. Estratègia sintètica B: 1,4-dinitroantraquinona com a punt d'inici.....	155
3.2.1. Preparació de l'1,4-dinitroantraquinona.....	156
3.2.2. Síntesi dels colorants bifuncionals 70 i 72 mitjançant la monosubstitució de l'1,4-dinitroantraquinona.....	157

3.2.3. Síntesi dels colorants bifuncionals 78 i 79 mitjançant la disubstitució de l'1,4-dinitroantraquinona	159
3.2.4. Síntesi dels colorants polifuncionals reactius 80 i 81 mitjançant la substitució diferencial de l'1,4-dinitroantraquinona	164
3.2.4.1. Ruta basada en protegir amb el grup benzil l'amina 77	166
3.2.4.2. Ruta basada en la substitució directa sobre 91 i 92	174
3.3. Estudi de les propietats dels colorant preparats i aplicació sobre el cotó	180
3.3.1. Propietats òptiques dels colorants sintetitzats	180
3.3.2. Propietats hidròfobes dels colorants sintetitzats	185
3.3.3. Tenyit de fibra de cotó amb diversos dels colorants preparats	187
3.3.4. Estudi de la hidrofòbia dels teixits tenyits amb els colorants dissenyats	191
3.3.5. Estudi de la impermeabilitat dels teixits tenyits amb el colorant 81	195
3.3.6. Estudi de la capacitat d'autoneteja dels teixits tenyits amb el colorant 81 ..	196
4. Conclusions	197
PART III: Descripció experimental	199
Consideracions generals	201
Anàlisi elemental	201
Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)	201
Cromatografia	201
Espectrometria	201
Espectroscòpia	202
Dissolvents anhidres	202
Microscòpia electrònica	202
Punt de fusió	202
Descripció experimental	203
Capítol 1. La reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós	203
Síntesi de la sal de diazoni 1	203
Síntesi de la sal de diazoni 2	203
Síntesi de la sal de diazoni 3	204

Síntesi de la sal de diazoni 4	204
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 5	205
Síntesi del derivat estilbènic 6	205
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 8	206
Síntesi del derivat estilbènic 9	206
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 10	207
Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat 11	208
Síntesi del derivat estilbènic 12	208
Síntesi del derivat estilbènic 12	209
Síntesi de l'E-estilbè 13	209
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 16	210
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 17	210
Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat 18	211
Síntesi del derivat d'un èster al·lílic 21	211
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 22	212
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 23	212
Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat 24	213
Síntesi del derivat estilbènic 25	214
Síntesi del derivat estilbènic 26	214
Síntesi del derivat d'al·lilbenzè 27	215
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 29	215
Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat 29	216
Síntesi del derivat estilbènic 30	216
Síntesi del derivat estilbènic 31	217
Síntesi del derivat estilbènic 32	217
Síntesi del derivat d'al·lilbenzè 33	218
Síntesi del derivat d'un alcohol al·lílic 34	219
Síntesi de la sal de diazoni 35	219
Síntesi de l'èster α,β -insaturat 36	220

Capítol 2. Síntesi de nous compostos altament fluorats emprant la reacció de Matsuda-Heck. Metodologia i estudi mecanístic.....	221
Síntesi de l'anilina altament fluorada 37	221
Síntesi de l'anilina altament fluorada 38	221
Síntesi de la sal de diazoni altament fluorada 42	222
Síntesi del compost carbonílic α,β insaturat altament fluorat 43	223
Síntesi de l'èster α,β insaturat altament fluorat 44	224
Síntesi del derivat altament fluorat de l'estilbè 46	224
Síntesi del compost poli insaturat altament fluorat 47	225
Síntesi de l'èster α,β insaturat altament fluorat 48	226
Síntesi del derivat estilbènic altament fluorat 50	226
Síntesi del derivat estilbènic i altament fluorat 51	227
Síntesi del derivat estilbènic bromat i altament fluorat 52	228
Síntesi del producte d'addició de metanol a 50 53	229
Síntesi del producte d'addició d'aigua a 50 55	230
Síntesi dels alquens trisubstituïts altament fluorat 56 i 57	231
Capítol 3. Colorants azoics hidrofòbics altament fluorats.....	232
Síntesi del colorant azoic altament fluorat 58	232
Síntesi del colorant azoic altament fluorat 59	233
Capítol 4. Colorants i pigments hidrofòbics basats en antraquinona. Aplicació en teixit de cotó.....	234
Síntesi del derivat monoclorat i hidrocarbonat de l'1,3,5-triclorotriazina 61	234
Síntesi del derivat monoclorat i hidrocarbonat de l'1,3,5-trifluorotriazina 64	234
Síntesi de l'1,4-dinitroantraquinona 68	235
Síntesi de l'amina 69	236
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat 70	237
Síntesi del derivat monoclorat i altament fluorat de l'1,3,5-triclorotriazina 71	237
Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat 72	238
Síntesi de la diamina 76	239

Síntesi de l'amina 77	240
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat 78	241
Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat 79	242
Síntesi del colorant reactiu polifuncional hidrocarbonat 80	243
Síntesi del colorant reactiu polifuncional altament fluorat 81	244
Síntesi de l'amina benzílica protegida 82	245
Síntesi de la diamina protegida/desprotegida 83	246
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat protegit benzílicament 84	247
Síntesi de l'amina colorant bifuncional hidrocarbonada 86	248
Síntesi de l'amina colorant bifuncional altament fluorada 87	249
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat 91	250
Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat 92	251
Col·lecció d'espectres	253
Índex de figures	351

Agraïments

Una tesi doctoral en ciència és un procés llarg, molt sacrificat i sovint molt poc agraït; un camí que s'inicia molt abans d'acabar la carrera o d'anar a la universitat, un camí que comença quan la ciència et troba. No ho esculls, senzillament passa. I des d'aquell moment la teva idea "del que és" canvia, i comences a fer preguntes, i la gent es cansa, i decideixes que un dia les respostes les trobaràs tu, sense preguntar. A mi aquest moment em va arribar quan encara havia de demanar ajuda per a saquejar els armaris de la cuina tot emportant-me, mig d'amagat, un munt de coses que acabarien barrejades al safareig per "veure què passava".

Aquest camí ha arribat al que m'agradaria que fos el primer graó important, de molts que han de venir. Fins aquí no s'hi arriba sol, però si fas el viatge amb les persones adequades es converteix en una de les experiències més gratificants.

Voldria començar agraint molt profundament a les meves directores, l'Adelina i la Rosi, haver-me donat l'oportunitat de realitzar aquesta tesi, la confiança que han dipositat en mi, per haver-me concedit la llibertat d'errar i d'encertar, per haver-me ensenyat com s'investiga i pel tracte rebut; són coses que mai oblidaré.

Vull agrair també a la Universitat Autònoma de Barcelona haver posat a la meva disposició, d'una banda, els serveis necessaris per a formar-me i per permetre'm contribuir a la formació del capital humà del futur, i d'una altra, el finançament necessari a través del programa de beques PIF per a investigadors en formació. En aquest punt és de justícia fer menció als docents d'aquesta casa, de qui he après tota la química que sé.

També mereixen una gran gratitud la Carmen Nájera i l'Anna Roglans, qui em van obrir les portes dels seus respectius grups de recerca i amb qui vaig tenir el plaer de treballar.

És imprescindible no oblidar-se de totes aquelles persones que han constituït el meu dia a dia al laboratori aquests darrers anys, donant un cop de mà quan era possible o entenent, per experiència pròpia, els moments de frustració:

El meu gran amic César Hincapié, amb qui mantenia enormes converses durant dinars molt curts, algú amb qui sabia que podia comptar, fins i tot abans de demanar-li, algú amb qui em vaig divertir molt i a qui trobo a faltar.

El Martí Casals, per estar sempre content i per enfrontar-se amb mi, braç a braç, a perills de mons que són molt lluny d'aquí... i donar-me el privilegi de comptar-lo entre els meus amics.

Tots aquells que em van acollir quan vaig arribar: L'Àlex Pericas i el Rafa Sánchez, per ensenyar-me de què anava tot això. El Roger Soler, per haver estat el més semblant a un company sènior que he tingut, per compartir amb mi la seva visió del món, per fer que no em sabés greu quedar-me a la universitat un divendres fins les 21 h i de qui he après més del que

es pensa. L'Alexandr Shafir, per tenir sempre un moment per mi. El Lewis Broomfield, per les estones de dinar en que intercanviàvem punts de vista, pels consells rebuts, per haver compartit l'anglès amb mi, per interessar-se per la meva llengua i cultura i per ser una d'aquelles persones que val la pena conèixer. L'Amàlia pel seu seny, la Carol Gimbert i la Sandra Niembro pels seus consells, el Marc Soto i la Meritxell Ferré, per ser-hi quan necessitava un *break* i tots els companys i campanyes que han passat pel 415, el 419 i el 423.

També estic molt agraït a la Laura Amorín, qui més anys m'ha suportat al laboratori i per entendre'm quan parlo de murs de gel, de dracs, de lleons i de llops. A la Roser Gras, per haver aguantat estoicament les meves bromes, pel seu accent, per les converses sobre les coses importants de la vida i per la música, quan no l'escollia.

M'agradaria també fer menció d'aquelles persones que des de fora de l'àmbit científic han donat, i donen, també el seu suport, de mil formes diferents:

Els meus pares, que m'han donat més del que tenien i a qui no dic prou sovint com els estimo. La meva àvia, per fer-me creure que puc aconseguir tot el que em proposi i per haver aguantat les meves "classes de ciència" mentre em feia dormir. La meva germana, per haver-me ensenyat que no hi ha res més valuós que el saber (encara que ella sigui de lletres i de la UB). L'Imperi, per haver-me iniciat en els camins de la Força i la Carleta, per pensar-se que li donaré les respostes dels exàmens quan vagi a la universitat.

Els *Smelly Penguins*, per fer més fàcils les nits en vetlla i per la seva amistat, amb alguns des de fa més de 10 anys, amb d'altres 20.

No puc acabar aquest apartat sense agrair a la meva xicota, la Carla, qui més ha patit tot el procés, tota la paciència que ha tingut. Per tots els caps de setmana i dies de vacances que m'ha acompanyat a treballar, per tot allò que no hem pogut fer i per tot el temps que no hem pogut passar junts, t'ho compensaré.

Abreviatures

^1H -RMN:	ressonància magnètica nuclear de protó
^{13}C -RMN:	ressonància magnètica nuclear de carboni 13
^{19}F -RMN	ressonància magnètica nuclear de fluor 19
ABS:	<i>acrylonitrile butadiene styrene</i>
anh.:	anhidre
ATR:	<i>attenuated total reflectance</i>
Bn:	benzil
BOC:	<i>tert</i> -butyloxycarbonyl
BuONO:	nitrit de butil
CAN:	<i>ceric ammonium nitrate</i>
CHD:	<i>cyclohexadiene</i>
CFC:	clorofluorocarbur
COSY:	<i>correlation spectroscopy</i>
d (en RMN):	doblet
dba:	dibenzilidenacetona
DCM:	diclorometà
dd (en RMN):	doble doblet
DIPEA:	<i>N,N</i> -diisopropiletilamina
DMF:	dimetilformamida
DMSO:	dimetilsulfòxid
dp (en RMN)	doble quintet
DSC:	<i>differential scanning calorimetry</i>
dt (en RMN):	doble triplet
E.A.:	<i>elemental analysis</i>
ECF:	<i>electrochemical fluorination</i>
eq.:	equivalent molar
ESI-MS:	<i>electrospray ionization-mass spectrometry</i>

FMOC:	<i>fluorenylmethyloxycarbonyl</i>
GC:	<i>gas chromatography</i>
HFC:	<i>hydrofluorocarbons</i>
HFIP:	hexafluoroisopropanol
HPLC:	<i>high-performance liquid chromatography</i>
HR-MS:	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC:	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
ICMAB:	Institut de Ciència de Materials de Barcelona
IR:	infraroig (<i>infrared</i>) (radiació)
<i>J</i> (en RMN):	constant d'acoblament
L (coordinació):	l·ligand
LCD:	<i>liquid-crystal display</i>
<i>m</i> (en RMN):	multiplet
MALDI-TOF:	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight</i>
Mp.:	punt de fusió (<i>melting point</i>)
MS:	<i>mass spectrometry</i>
MTBE:	metil <i>tert</i> -butil èter
Mw:	pes molecular (<i>molecular weight</i>)
NOESY:	<i>nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
NPs:	nanopartícules
OAc:	acetat
<i>p</i> (en RMN):	quintet
PCTFE:	<i>polychlorotrifluoroethylene</i>
Pd/C:	pal·ladi sobre carboni
PFC:	perfluorocarbur
PhCN:	nitrobenzè
P.I.:	patró intern
POM:	<i>polarized light microscopy</i>

PTFE:	<i>polytetrafluoroethylene</i>
PVDF:	<i>polyvinylidene fluoride</i>
q (en RMN):	quartet
Rd:	rendiment químic
R _f :	cadena perfluorada
Rf:	factor de retenció en cromatografia de capa prima
R.G.B:	model de color basat en vermell, verd i blau
R.H.:	humitat relativa (<i>relative humidity</i>)
RMN:	ressonància magnètica nuclear
S (coordinació):	dissolvent (<i>solvent</i>)
s (en RMN):	singlet
Sm:	mesofase esmèctica
S _E Ar:	substitució electròfila aromàtica
S _N :	substitució nucleòfila
S _N Ar:	substitució nucleòfila aromàtica
t:	temps
T ^a :	temperatura
t.a.:	temperatura ambient
TEA:	triètilamina
TEM:	<i>transmission electron microscopy</i>
TFA:	àcid trifluoroacètic
TFE:	<i>tetrafluoroethylene</i>
TGA:	<i>thermogravimetric</i>
THF:	tetrahidrofurà
TLC:	<i>thin layer chromatography</i>
UA:	Universidad de Alicante
UAB:	Universitat Autònoma de Barcelona
UdG:	Universitat de Girona

UV:	ultraviolat (radiació)
UV-Vis:	ultraviolat-visible (radiació)
Vis:	visible (radiació)
w s (en RMN):	singlet ample (<i>wide singlet</i>)
X (grup):	halur/grup sortint
XRD:	difracció de raigs X (<i>X-ray diffraction</i>)
% v/v:	percentatge en volum (volum solut sobre volum final)
% w/w:	percentatge en pes (pes solut sobre pes total)
γ :	energia superficial
δ (en RMN):	desplaçament químic
ϵ :	constant dielèctrica
ϵ (en UV-Vis):	absortivitat molar
ΔH_v :	entalpia de vaporització
θ	angle geomètric
λ :	longitud d'ona (radiació)
χ :	electronegativitat

Publicacions

Fins el moment en que s'ha dipositat la present tesi doctoral, els estudis duts a terme han permès la confecció i publicació dels següents articles:

«Soler, R.; Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Roma, N.; Ricart, S.; Molins, E. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2889»

«Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Roglans, A.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2011**, 67, 8659»

«Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Cívicos, J. F.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2013**, 69, 2655»

Resum

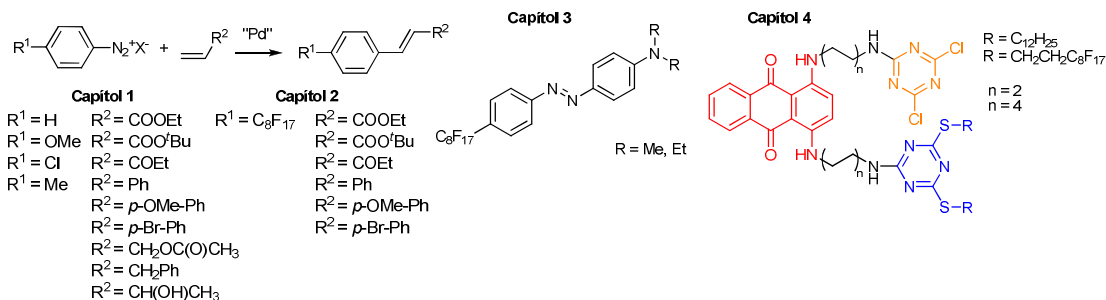
La present tesi doctoral està dividida en dues parts ben diferenciades: la primera tracta sobre acoblaments C-C catalitzats per pal·ladi utilitzant sals de diazoni (capítols 1 i 2) i la segona sobre els colorants hidrofòbics (capítols 3 i 4).

El capítol 1 constitueix el primer estudi ampli sobre la reactivitat i l'aplicabilitat de les sals de diazoni en la reacció de Matsuda-Heck en un medi totalment aquós, estudiant-se l'efecte que tenen nombrosos factors com el tipus de catalitzador, la temperatura o l'ús de tensioactius (entre d'altres) sobre la mateixa. A més, emprant sals de diazoni i alquens de diversa naturalesa, s'estudia el *scope* de la reacció i l'efecte electrònic i estèric que tenen els diferents substituents de tots dos reactius sobre el rendiment químic.

En el segon capítol s'aprofita la gran reactivitat de les sals de diazoni per a desenvolupar una nova metodologia, mitjançant la reacció de Matsuda-Heck, per a la preparació de compostos altament fluorats. L'elevat contingut en fluor prové de l'ús d'una sal de diazoni altament fluorada, la qual es prepara i s'aïlla en forma sòlida per primera vegada. Addicionalment a l'estudi sintètic també es descriu un extens estudi mecanístic en el que s'usa la tècnica d'ESI-MS per a la detecció d'intermedis de reacció.

El tercer capítol consisteix en donar un pas endavant en la preparació de colorants azoics altament fluorats, camp en el que el grup hi té experiència. Els colorants preparats són estructuralment més simples que els seus predecessors però mantenen intactes les seves propietats hidrofòbes. A més, variacions en la metodologia sintètica es tradueixen en rendiments químics significativament superiors. També es duu a la caracterització òptica i l'estudi de la hidrofòbia d'aquests colorants.

El quart i darrer capítol és el més extens i complex de la present tesi doctoral, en ell es dissenyen, preparen, caracteritzen i s'apliquen al cotó un gran nombre de colorants hidrofòbs basats en antraquinona, ja sigui contenint llargues cadenes hidrocarbonades o altament fluorades. Finalment, per a tots aquests colorants així com per a les teles tenyides, se n'estudien les propietats òptiques i les capacitats hidrofòbes.



Abstract

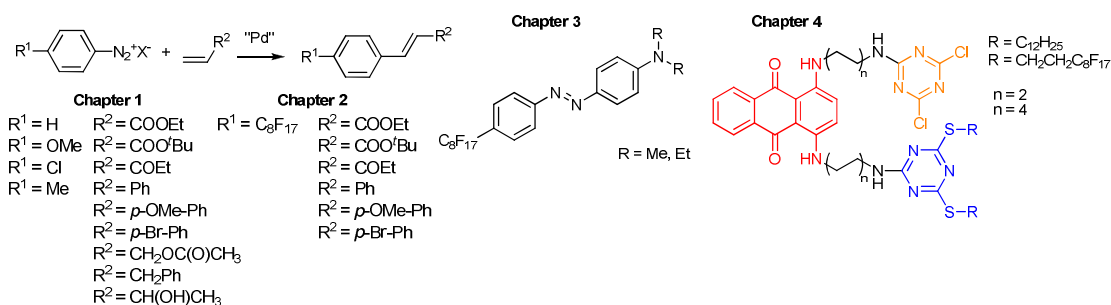
The current thesis is divided in two parts: the first one concerns about C-C couplings catalyzed by palladium using diazonium salts as substrates (chapters 1 and 2) and the second one is focused in the preparation of hydrophobic dyes (chapters 3 i 4).

Chapter one constitutes the first complete study about reactivity and relevance of Matsuda-Heck's reaction in pure water ever. Effects of the catalyst, the temperature or the surfactant addition (among others) are tested. Furthermore, using different diazonium salts and alkenes, the scope is evaluated as well as the electronic influence of diazonium and alkene substituents over the reaction's yield.

In chapter two, advantage is taken of diazonium's salts high reactivity in order to develop a new methodology, based on Matsuda-Heck's reaction, useful to prepare a whole new family of heavily fluorinated compounds. All fluorinated content comes from a highly fluorinated diazonium salt, which is synthesized and isolated for the very first time. In addition to the synthetic methodology development, a mechanistic approach is carried out by ESI-MS detection of the reaction's intermediates.

The third chapter is one step beyond the preparation of highly fluorinated azo dyes, field in which our group has experience in. These new azo dyes are more simple structurally but hold the whole hydrophobic properties. Furthermore, the synthesis of these type of compounds has been improved; higher yields are obtained. In addition, optical and hydrophobic properties are tested.

The forth, the last but not the least, is the largest and the most complex one. In this chapter a huge number of new hydrophobic dyes and pigments based on anthraquinone are designed, prepared, characterized and applied to cotton fabric. These molecules contain either long hydrocarbon chains or long highly fluorinated ponytails. Finally, for the vast majority of these dyes as well as dyed cotton fabrics, optical and hydrophobic properties are also tested.



PART I:

Aspectes no convencionals de la reacció de Matsuda-Heck

Capítol 1. La reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós

1. Introducció

1.1. La catàlisi amb metalls de transició

La descoberta de les capacitats catalítiques de diversos metalls de transició ha permès, durant les darreres dècades, el desenvolupament de noves metodologies per a dur a terme transformacions químiques inimaginables fins aleshores.¹

El pal·ladi és un dels metalls de transició que més ràpidament ha adquirit una importància cabdal, com a catalitzador, en química orgànica, atesa la seva gran versatilitat, alta activitat i habilitat per catalitzar reaccions en condicions suaus.²

1.2. La reacció de Mizoroki-Heck³

La reacció de Mizoroki-Heck consisteix en l'acoblament creuat entre dos carbonis sp^2 , catalitzat per espècies de pal·ladi i que, des del seu descobriment, ha esdevingut una eina química de gran valor. L'any 1968, Heck i col·laboradors van publicar la formació d'enllaços C-C entre diferents compostos organomercuriats i olefines. En una primera sèrie usaren quantitats estequiomètriques de catalitzador i més endavant, quantitats catalítiques (1 mol %) en presència d'un lleuger excés de $CuCl_2$.⁴

L'any 1971, Tsutomu Mizoroki i col·laboradors van publicar un procés sintètic similar. En aquest nou mètode els compostos de mercuri s'havien substituït per iodurs d'aril, molt menys tòxics.⁵

D'ençà, la reacció de Mizoroki-Heck s'empra àmpliament per a l'obtenció d'olefines substituïdes, diens i altres compostos insaturats, molts dels quals s'usen com a colorants, en pantalles d'impressió UV, com a fàrmacs, etc.

¹ Chiusoli, G. P.; Maitlis, P. M. *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*; RSC Publishing, **2006**.

² Tsuji, J. *Palladium in Organic Synthesis*; SPRINGER, **2005**.

³ Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.

⁴ Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.

⁵ Mizoroki, T.; Mori, K.; Osaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.

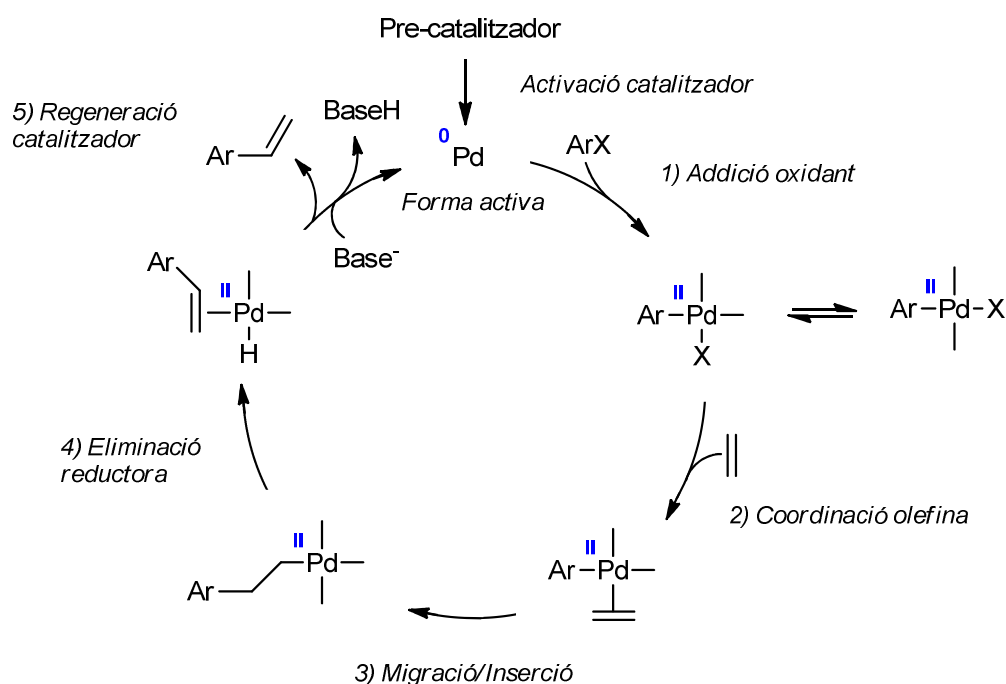
El complex de pal·ladi pot contenir fosfines com a lligands o pot no contenir-ne, establint-se així una escissió de la metodologia: catàlisi assistida per fosfina enfront catàlisi lliure de fosfina.

L'ús de complexos de pal·ladi amb lligands fosfina conforma el més antic dels mètodes, està molt ben establert i sol oferir resultants excel·lents per a la majoria dels casos. D'altra banda, cal remarcar que les fosfines són tòxiques, tenen un elevat preu i no solen ser recuperables. Aquests dos últims factors fan que a gran escala, el cost d'usar fosfines prengui gran rellevància.

La metodologia lliure de fosfines es val d'altres lligands com ara les hidrazones,⁶ la L-prolina,⁷ els derivats d'imidazole,⁸ etc.

1.3. Mecanisme de la reacció de Mizoroki-Heck

El cicle catalític de la reacció de Mizoroki-Heck pot dividir-se en les 6 grans etapes representades a l'**Esquema 1**.



Esquema 1 Representació del mecanisme canònic postulat per la reacció de Mizoroki-Heck.

⁶ Mino, T.; Shirai, Y.; Sasai, Y.; Sakamoto, M.; Fujita, T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6834.

⁷ Kumar, B.; Nand, K. *Synthesis* **2011**, *7*, 1125.

⁸ Andrus, M. B.; Song, C.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2079.

A continuació es desenvoluparà l'explicació de les etapes més rellevants per separat, a fi de facilitar-ne la comprensió.

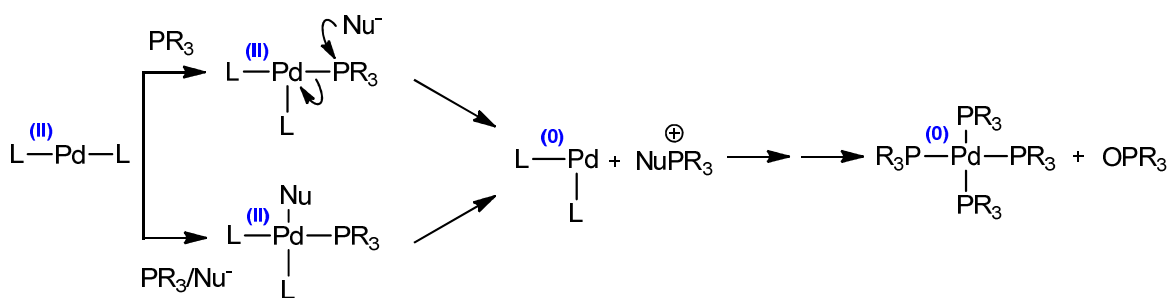
1.3.1. Activació del catalitzador

En aquesta etapa prèvia a la seva entrada al cicle, el catalitzador experimenta una sèrie de transformacions químiques que possibilitaran la posterior addició oxidant de halur d'aril. Els catalitzadors poden presentar el Pd en estat d'oxidació (0) o (II), essent aquest darrer el més habitual. Pels catalitzadors de Pd (II), aquests canvis consisteixen en la reducció del Pd (II) a Pd (0) i en una sèrie d'equilibris entre els lligands dels compostos zerovalents. Els catalitzadors de Pd (0) només experimenten els citats equilibris entre lligands.

Com a conseqüència de la gran importància i presència que tenen els lligands de tipus fosfina en aquests sistemes catalítics, solen classificar-se els mateixos com sistemes assistits per fosfines o com a sistemes lliures de fosfines.

Pels sistemes catalítics assistits per fosfines, s'accepta que la reducció dels complexos de Pd (II) a complexos de Pd (0) la duen a terme les fosfines.⁹ Aquesta reducció ve assistida per nucleòfils durs com ara l'hidroxil,¹⁰ els alcòxids,¹¹ o per l'acció combinada de l'aigua i anions acetat.⁹

El mecanisme de reducció més probable consisteix en la coordinació de la fosfina al centre metàl·lic de Pd (II), seguida d'una eliminació reductiva (**Esquema 2**). Aquesta eliminació és promoguda per l'atac d'un nucleòfil sobre el fòsfor de la fosfina. Finalment l'intermedi sal de fosfoni evoluciona a l'òxid de fosfina corresponent. Cal remarcar que la coordinació simultània de la fosfina i el nucleòfil també és possible.



Esquema 2 Procés de reducció del Pd (II) en presència de fosfines.

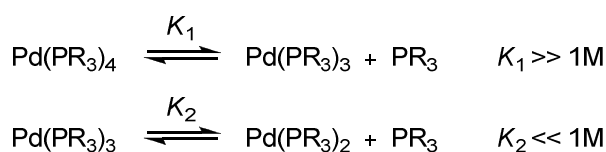
⁹ Ozawa, F.; Kubo, A.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **1992**, *11*, 2177.

¹⁰ Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5831.

¹¹ Roffia, P.; Gregorio, G.; Conti, F.; Pregaglia, G. F. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 191.

Pels sistemes lliures de fosfina, la reducció primària del Pd (II) pot ser efectuada per amines o pels propis alquens, essent aquest últim un procés catalític tipus Wacker ben conegut.¹²

Els complexos de Pd (0) és important que no tinguin un entorn de coordinació massa congestionat, ja que això dificultaria l'addició oxidant en el següent pas, reduint l'activitat del catalitzador. Aquest fet és especialment important per a lligands com les fosfines, ja que el seu fort caràcter coordinant implica que la concentració de l'espècie dicoordinada (activa) és molt baixa, tal com es dedueix de l'**Esquema 3**.



Esquema 3 Equilibris de coordinació comparant les seves constants cinètiques.

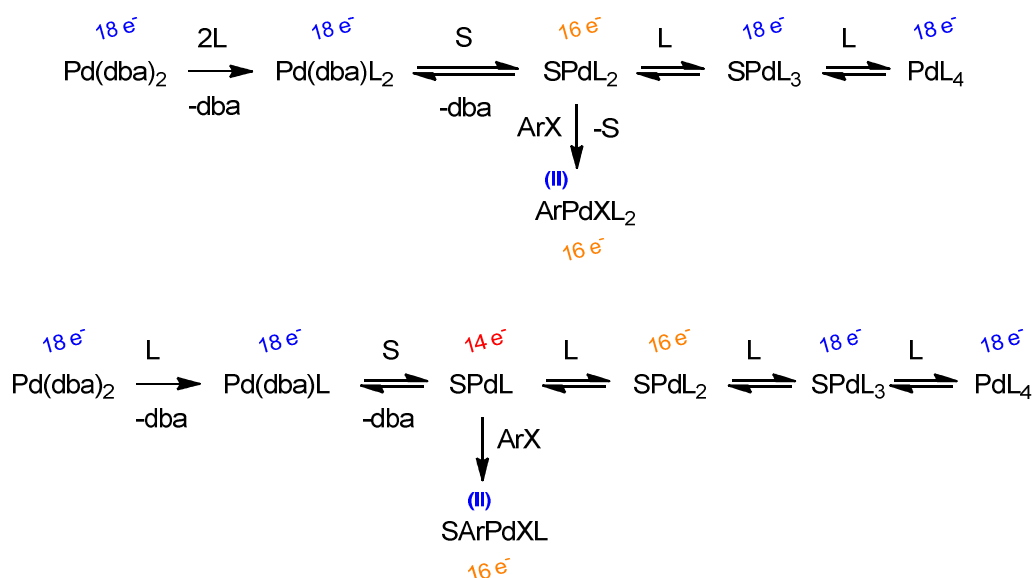
Per evitar-ho sol introduir-se el Pd coordinat a lligands que no siguin ni molt voluminosos ni fortament coordinants. Aquesta limitació es manifesta per a tots els mètodes de generació d'espècies actives, ja sigui per reducció de compostos de Pd (II) (com el Pd(OAc)₂),¹³ o bé per desplaçament de lligands en compostos zerovalents. A mode d'exemple, l'efecte és més pronunciat per lligands com la dibenzilidenacetona (dba) (**Esquema 4**), pels quals es requereixen més de 4 equivalents de fosfina per aconseguir un desplaçament total dels lligands. L'excés de fosfina redueix dràsticament la concentració de les espècies actives (16 e⁻), traduint-se en una menor activitat catalítica.¹⁴ No obstant això, estudis recents recalquen la necessitat de tornar a avaluar la naturalesa de les espècies de Pd (0) presents en dissolució, així com el seu paper en les reaccions orgàniques. Formen part d'aquests estudis càlculs computacionals¹⁵ que revelen un increment considerable d'energia potencial en passar d'una espècie de Pd (0) dicoordinada a una de tricoordinada. Per tant, segons aquests càlculs, l'espècie dicoordinada lineal SPdL (14 e⁻) seria la més activa enfront l'addició oxidant, resultant en el complex ArSPdXL.

¹² Tsuji, J. *Palladium reagents and catalysts*; WILEY-VCH, 2004.

¹³ Amatore, C.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.

¹⁴ Tschoerner, M.; Pregosin, P. S.; Albinati, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 670.

¹⁵ Ahlquist, M.; Fristrup, P.; Tanner, D.; Norrby, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 2066.



Esquema 4 Equilibris entre les espècies de Pd (0) presents en dissolució. S'indica el nº d'electrons a la capa de valència. S correspon al dissolvent i L a un lligand.

1.3.2. Addició oxidant

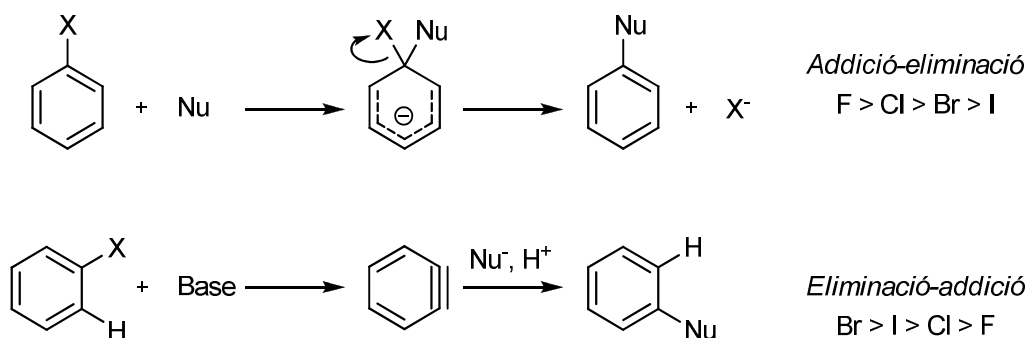
Aquesta primera etapa (**Esquema 1**, etapa 1) consisteix en el trencament de l'enllaç C-X, promogut per un metall de transició en estat d'oxidació baix, i la formació simultània dels enllaços M-C i M-X. L'estat d'oxidació del pal·ladi augmenta així de 0 a II. Aquest procés no està influït pels substituents del sistema insaturat, però és molt dependent de la naturalesa del nucleòfug X i de la força d'enllaç C-X i M-X.¹⁶

Prenent com a nucleòfugs la sèrie dels halurs, s'observa que hi ha una clara relació entre l'energia d'enllaç C-X i la reactivitat (I > Br >> Cl).

Si aquest ordre de reactivitat es compara amb el de la reacció de substitució nucleòfila aromàtica, s'observa que és exactament l'oposat (**Esquema 5**).¹⁷ Pel mecanisme d'addició-eliminació, la capacitat del nucleòfug per estabilitzar l'intermedi carbanionic (efecte polar) és qui marca la cinètica. Mereix menció apart el mecanisme basat en la generació de l'intermedi benzí (mecanisme eliminació-addició), ja que es conjuguen dos factors: l'efecte polar (minoritari) i l'energia d'enllaç C-X (majoritari). Aquesta confluència de factors fa que l'ordre sigui lleugerament diferent que en el del mecanisme d'addició-eliminació.

¹⁶ Jutand, A.; Mosleh, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1810.

¹⁷ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*; SPRINGER, **2007**.



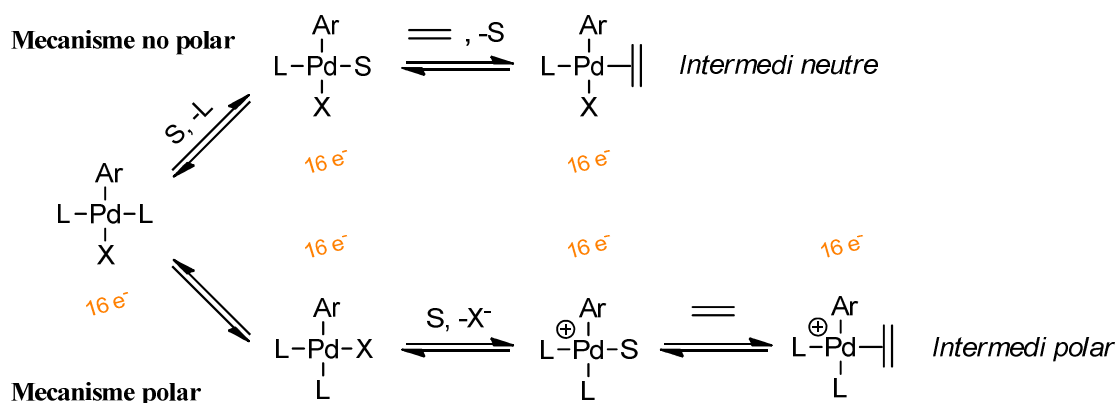
Esquema 5 Mecanismes acceptats per la reacció de S_NAr i els ordres de reactivitat corresponents segons el tipus d'halur.

Tornant a l'addició oxidant, l'estereoquímica de l'adducte és *cis* però ràpidament estableix un equilibri amb l'isòmer *trans* (més estable).¹⁸

1.3.3. Inserció migratòria

Aquesta segona etapa (**Esquema 1**, etapa 2) és especialment crucial, ja que es forma l'enllaç C-C i es determina la regioselectivitat de la reacció

Per a que el producte de l'addició oxidant pugui coordinar l'alquè, és necessari que el pal·ladi presenti una vacant de coordinació. Aquesta vacant es pot formar, o bé per descoordinació d'un lligand neutre, o bé per descoordinació d'un lligand aniónic.¹⁹ Els lligands neutres solen ser fosfines (monodentades o bidentades) mentre que els polars solen ser halurs. L'olefina es coordina omplint aquesta vacant formant un enllaç η^2 , tal i com es pot observar a l'**Esquema 6**.



Esquema 6 Formació d'una vacant de coordinació i posterior coordinació de l'alquè.

¹⁸ Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954.

¹⁹ Cabri, W.; Candiani, I.; DeBernardinis, S.; Francalanci, F.; Penco, S.; Santi, R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5796.

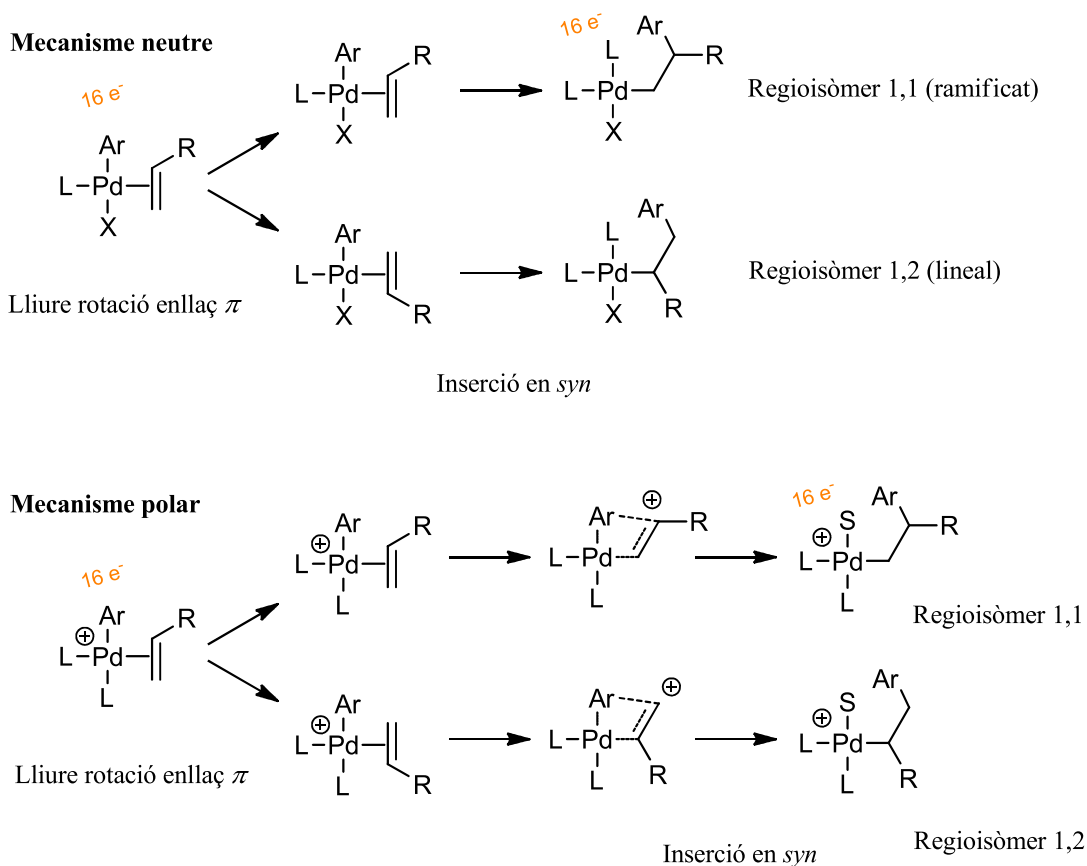
La ruta predominant està fortament condicionada per la naturalesa del lligand i per la seva estabilitat un cop descoordinat, més que no pas per l'estabilitat de l'adducte format. Les fosfines monodentades solen cursar ambdós mecanismes, per contra, fosfines bidentades i halurs solen cursar el mecanisme polar.

En sistemes lliures de fosfines, el fet que la majoria de reaccions es duguin a terme usant dissolvents polars, constitueix una prova indirecta per assumir que la via no polar és poc rellevant per aquests sistemes.

Per explicar el procés d'inserció es contemplen tres possibilitats:

- a) L'intermedi ArPdX es comporta com un derivat organometàl·lic d'un metall no de transició, o el que és el mateix, com un carbanió i segueix una addició nucleòfila sobre el doble enllaç.
- b) L'intermedi ArPdX , però sobretot ArPd^+ , són electròfils centrats en el metall que ataquen el doble enllaç en un procés similar a una addició electròfila.
- c) Tant ArPdX com ArPd^+ s'addicionen a l'alquè de forma concertada.

Sembla que hi ha un cert consens per descartar, en primer lloc, la possibilitat a) i per acceptar, en segon lloc, la possibilitat c) (**Esquema 7**) com la més probable per a la majoria de casos.



Esquema 7 Inserció de l'olefina i formació dels possibles regioisòmers per cada un dels mecanismes proposats.

La inserció és, probablement, un procés concertat molt adaptable a les propietats electròniques i estèriques dels reactius, així com a factors addicionals (enllaços agòstics, enllaços al·lílics/benzílics η^3 o estabilitzacions addicionals). És per això que el camí de reacció preferent, d'entre els possibles, dependrà de cada cas concret.

Pel mecanisme polar seria raonable considerar com a factor important l'estabilitat de l'intermedi pseudocarbocatiònic, però estudis computacionals²⁰ han demostrat que la càrrega generada sobre el carboni és petita, i per tant, no és comparable amb un verdader carbocatió. És per això que tant ArPdX com ArPd^+ actuen, o bé com a electròfil enfront d'olefines donadores, o bé com a nucleòfil enfront d'olefines acceptores.

No hi ha informació comparativa conclouent sobre el grau d'electrofilia dels complexos ArPdX i ArPd^+ , ni tampoc se'n coneix prou bé la reactivitat com per afirmar que una espècie

²⁰ Albert, K.; Gisdakis, P.; Roesch, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 1608.

és més reactiva que l'altra. Alguns estudis cinètics demostren que el complex neutre reacciona més ràpidament que el polar.²¹

La regiosel·lectivitat és una qüestió complexa on conflueix l'efecte de molts factors, entre ells el tipus de lligand (monodentat, bidentat, etc.), el grau d'impediment estèric del catalitzador i de l'alquè, el dissolvent o la naturalesa electrònica de l'alquè.

1.3.4. Terminació

Aquesta última fase (**Esquema 1**, etapes 4 i 5) consisteix en dues etapes: una β -eliminació, on s'allibera l'alquè i es forma l'hidrur metàl·lic, i la reducció del Pd (II) a Pd (0) assistida per una base. És en aquesta β -eliminació on es determina la isomeria del doble enllaç. S'han postulat diverses variants del procés segons quin sigui l'escenari concret: β -eliminació en *syn* de l'hidrur de pal·ladi (condicions canòniques, **Esquema 8**), eliminació d'un complex Pd-M (tipus Pd-SiX₃),²² i desplaçament pal·ladotròpic (arilació d'enones, es genera el producte d'addició tipus Michael).

²¹ Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; M'Barki, M.; Meyer, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5605.

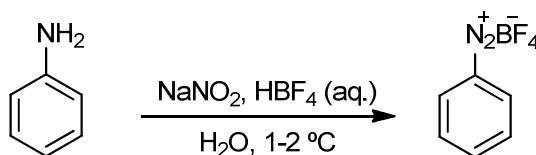
²² Tietze, L. F.; Schimpf, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1089.

recuperant-lo en sortir-ne. La desactivació dels catalitzador està postulada com l'agregació d'aquestes nanopartícules en forma de metall *bulk*.²³

Aquest nou enfoc no és incompatible amb les propostes mecanístiques anteriors sinó que, més aviat, les complementa.

1.4. La reacció de Matsuda Heck²⁴

La primera síntesi documentada d'una sal de diazoni data de 1858 i fou efectuada per Peter Griess, d'ençà les sals de diazoni s'han estudiat extensament. És ben sabut que les sals de diazoni derivades d'amines alifàtiques són molt inestables però, contràriament, les derivades d'anilines presenten una estabilitat major.²⁵ Aquesta estabilitat extra permet una manipulació i emmagatzematge segurs, sempre que es realitzin de forma adequada. És per això que les consideracions següents es refereixen a les sals de diazoni aromàtiques. La metodologia més habitual per a la seva preparació consisteix en l'ús de nitrit de sodi, que en medi àcid evoluciona a àcid nítrós i converteix el grup amino en grup diazoni, tot en medi aquós i baixa temperatura (**Esquema 9**). El contraió té una gran importància pel que fa a l'estabilitat de la sal formada, el catió tetrafluoroborat és àmpliament emprat per a la seva capacitat d'estabilització.



Esquema 9 Mètode sintètic "estàndard" per a la síntesi d'una sal de diazoni aromàtica.

La reactivitat de les sals de diazoni és molt àmplia però hi ha dues reaccions que mereixen especial interès, la $S_{\text{E}}\text{Ar}$ i la $S_{\text{N}}\text{Ar}$.²⁶

Les sals de diazoni són electròfils dèbils i reaccionen amb nucleòfils aromàtics fortament activats, per donar azo compostos. Aquesta reacció d'acoblament azoic (Griess, 1861) és de gran importància ja que ha servit per preparar prop del 50% de tots els colorants industrials dels últims 120 anys. Les característiques electròniques del grup azo permeten que s'estengui la deslocalització electrònica entre diferents anells aromàtics; aquest fet situa el *gap* energètic entre els orbitals *homo* i *lumo* a uns nivells corresponents a l'espectre visible. Un exemple

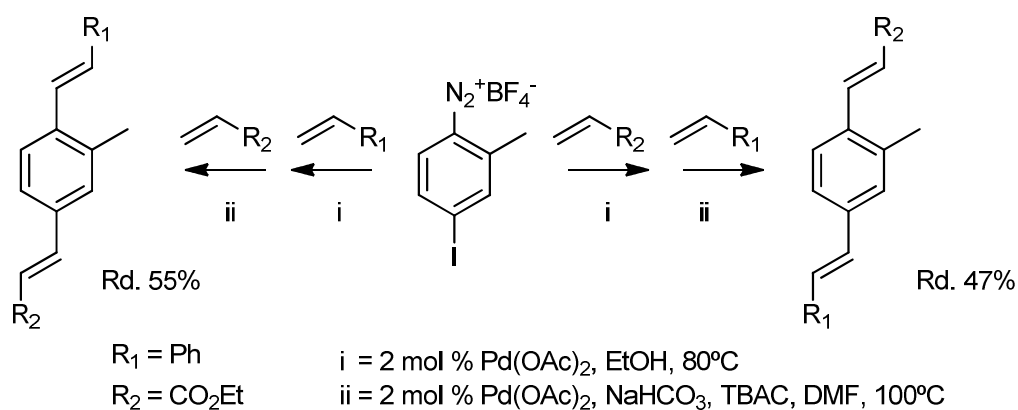
²³ Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884.

²⁴ Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622.

²⁵ Zollinger, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*; VCH, **1994**.

²⁶ Bruckner, R. *Advanced Organic Chemistry*; Academic Press Inc, **2001**.

l'halur (Mizoroki) i l'altre sobre el grup diazoni (Matsuda) (**Esquema 12**).²⁸ Amb aquesta estratègia, la presència (o absència) de base aconseguix discriminar entre els dos grups sortints, permetent l'obtenció dels regioisòmers corresponents.



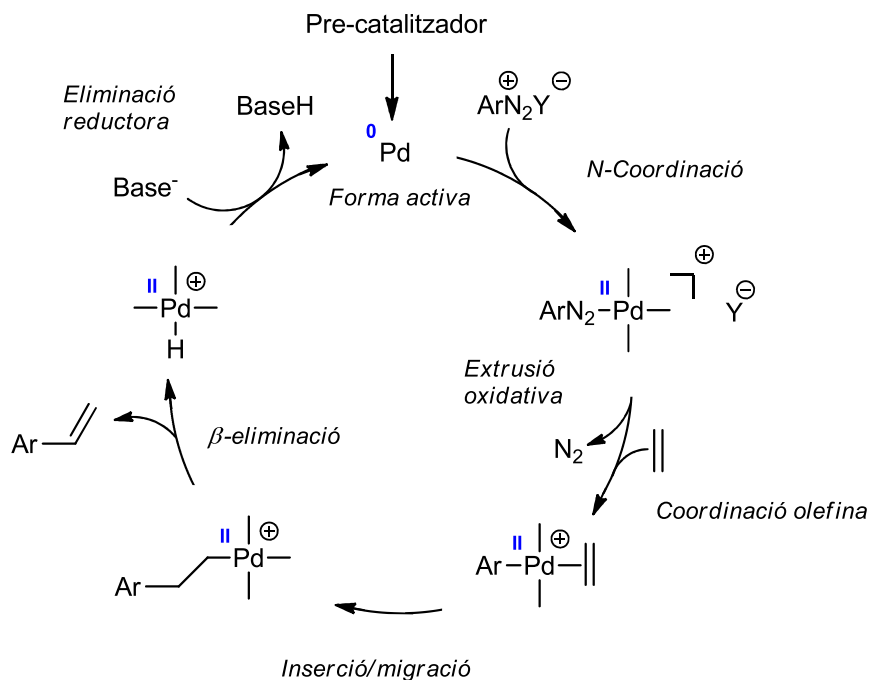
Esquema 12 Diferent quimiosel·lectivitat segons les condicions de reacció, en acoblaments creuats catalitzats per Pd (0).

1.5. Aspectes mecanístics de la reacció de Matsuda-Heck

Matsuda i col·laboradors, després d'aïllar alguns intermedis clau,²⁹ van proposar el següent cicle catalític (**Esquema 13**).

²⁸ Sengupta, S.; Sadhukhan, S. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 715.

²⁹ Yamashita, R.; Kikukawa, K.; Wada, F.; Matsuda, T. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 463.



Esquema 13 Proposta mecanística de Matsuda i col·laboradors usant Pd(PPh₃)₄ com a catalitzador.

El mecanisme proposat presenta força similituds amb el mecanisme postulat per la reacció de Mizoroki-Heck. La divergència més gran es troba a la primera etapa, mentre que per la Mizoroki-Heck es dona l'addició oxidant de l'halur d'aril sobre el pal·ladi, per la Matsuda-Heck es postula la *N*-coordinació de la sal de diazoni al metall i la posterior extrusió oxidativa d'una molècula de N₂.

Una altra diferència destacable és que per la reacció de Mizoroki-Heck existeixen dues rutes mecanístiques possibles, la no polar i la polar, derivades de la descoordinació de X o L després de l'addició oxidant. Això no passa a la reacció de Matsuda-Heck, on només es dona la ruta polar, com a conseqüència de la gran labilitat del N₂.

Correia i col·laboradors, valent-se de l'espectrometria de masses amb ionització per electroesprai (ESI-MS), van publicar un estudi mecanístic pioner.³⁰ En aquest estudi nombroses espècies intermèdies clau van ser detectades, reforçant els fonaments de la proposta mecanística de Matsuda. Per la seva banda, Roglans i col·laboradors també van realitzar estudis mecanístics per ESI de la reacció de Matsuda-Heck usant un macrocicle de pal·ladi com a catalitzador.³¹

³⁰ Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514.

³¹ Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Arkivoc* **2005**, *IX*, 51.

Els equilibris entre lligands i dissolvent són molt nombrosos i depenen, en gran mesura, de les condicions en les que té lloc la reacció. És per això que sol obviar-se la naturalesa de tots els lligands del metall per a poder generalitzar.

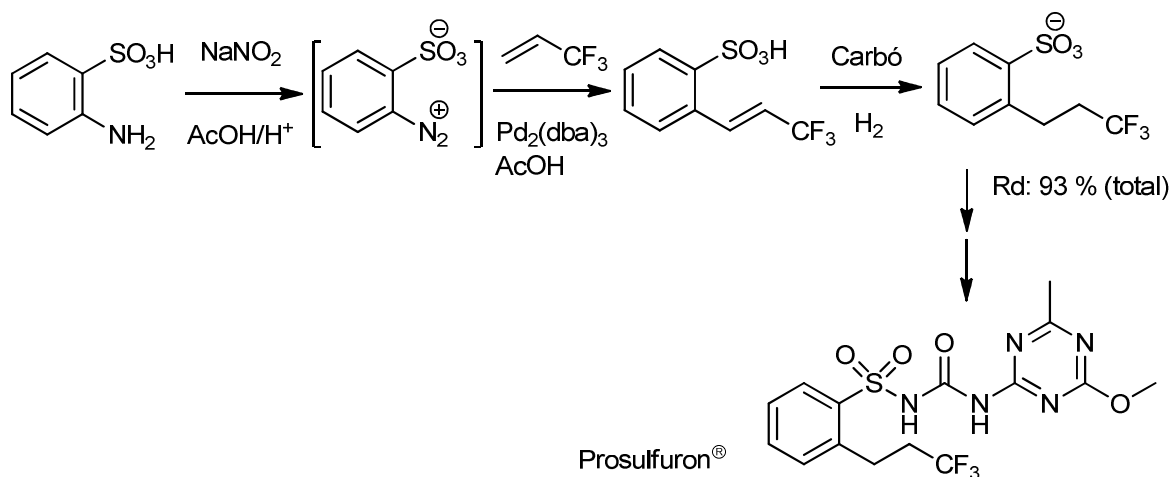
1.6. Aplicacions de la reacció de Matsuda-Heck

Els avantatges que presenta la variant de Matsuda enfront la de Mizoroki fan que industrialment sigui atractiva en força casos. Alguns d'aquests avantatges són:

- Prescindeix de l'ús d'halurs d'aril, cars i tòxics.
- Ampli ventall d'alquens compatibles.
- No requereix l'ús de fosfines, sensibles a l'oxidació.
- No necessita l'addició de base externa.
- Permet treballar, en molts casos, a temperatura ambient.
- Compatible amb líquids iònics.

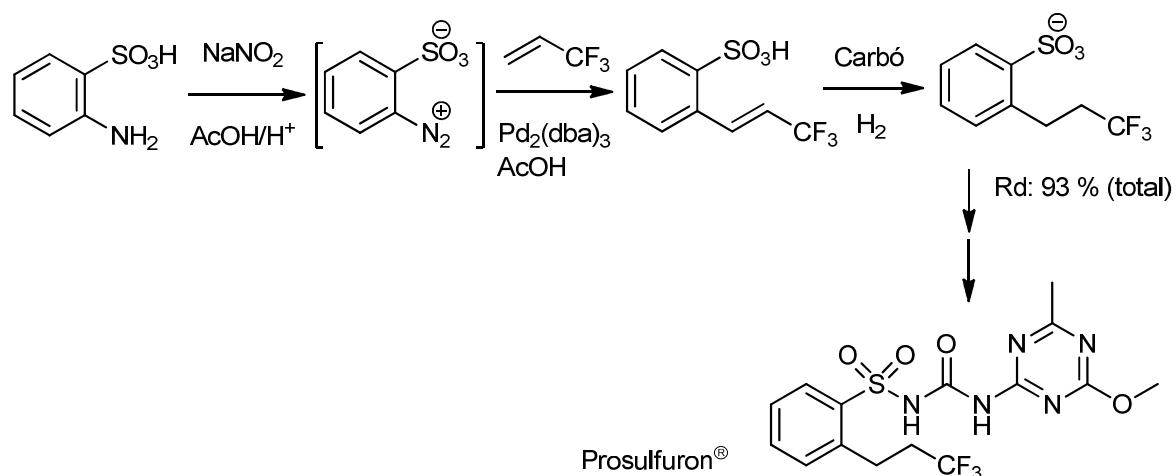
La reacció de Matsuda-Heck permet preparar productes diversos a gran escala, com ara pesticides i herbicides.

Un dels millors exemples d'implementació amb èxit en el món industrial el trobem en la síntesi de l'herbicida Prosulfuron[®] per part de la companyia Ciba Geigy AG (

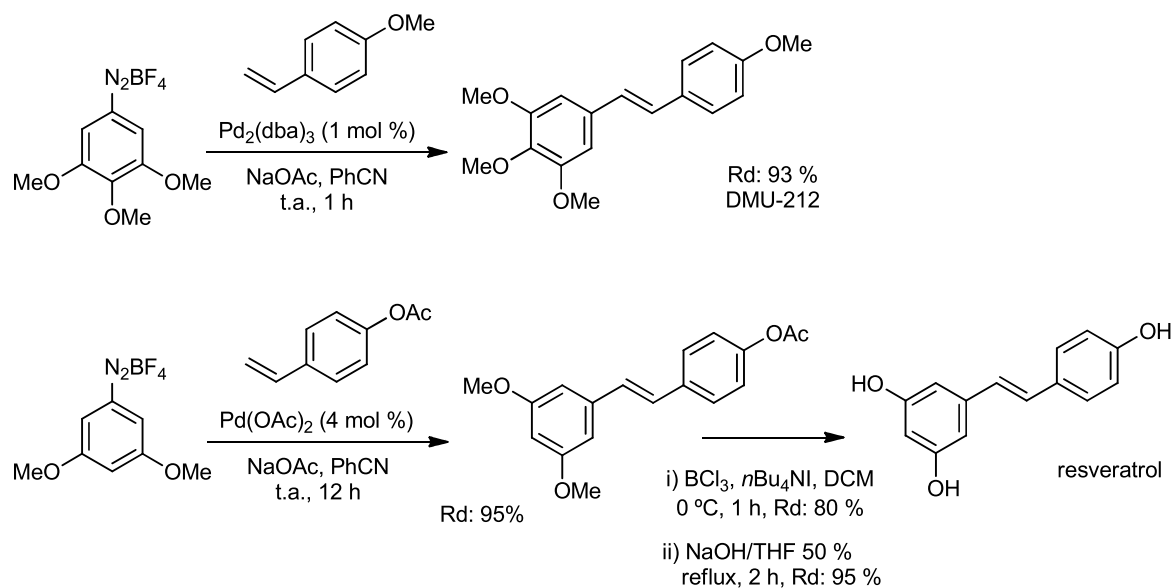


Esquema 14).³² En aquesta síntesi té lloc l'arilació del 3,3,3-trifluoropropè mitjançant l'acoblament catalític amb una sal de diazoni, per formar l'intermedi clau de l'herbicida.

³² Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1086.

Esquema 14 Síntesi del Prosulfuron[®].

També s'usa àmpliament a escala de laboratori, per a la preparació de molts anèlegs naturals *trans* estilbènics, com el resveratrol o l'agent anticancerigen DMU-212³³ (Esquema 15).



Esquema 15 Síntesi de DMU-212 i resveratrol usant la reacció de Matsuda-Heck.

³³ Taylor, J. G.; Venturini, A.; Correia, C. R. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1403.

1.7. La reacció de Matsuda Heck en medi aquós

L'aigua és el paradigma de dissolvent; és innòcua, ecològica, barata i accessible, no inflamable i poc volàtil. Tot i això, existeixen alguns factors que en limiten el seu ús generalitzat, com ara la seva gran polaritat i el seu caràcter nucleòfil.

Com a conseqüència de l'enduriment de les legislacions mediambientals i a les polítiques de reducció de costos que ha experimentat el sector industrial els últims anys, la idea d'usar aigua s'ha tornat més atractiva.

La reacció de Mizoroki-Heck fa temps que es va traslladar al medi aquós amb èxit i existeixen nombroses metodologies que ofereixen bons resultats.³⁴

L'alta solubilitat en aigua de moltes sals de diazoni indueix a creure que serien un bon substrat per aconseguir acoblaments C-C en aquest medi, sense la necessitat d'afegir un surfactant. La reacció es dur a terme de forma habitual en dissolvents orgànics polars com el EtOH, MeOH, CH₃CN, 1,4-dioxà, benzonitril o mesclades dels anteriors amb aigua.^{35,36,37,38}

Contràriament al que succeeix amb la reacció de Mizoroki-Heck, no existeix cap estudi ampli i profund on s'hagi dut a terme la reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós. En el moment de redacció de la present tesi doctoral només hi ha disponibles 2 exemples publicats, el més antic data de 1993 i consisteix en un procés *one-pot* en el qual la diazotització té lloc en medi totalment aquós però l'acoblament va requerir l'addició de metanol.³⁹ El més recent, que va publicar-se quan estàvem acabant el nostre estudi, correspon a Correia i col·laboradors⁴⁰ i recull la síntesi d'un carbamat, on una etapa correspon a un acoblament tipus Matsuda-Heck en aigua.

En la present tesi doctoral s'aborda el primer estudi extens i comparatiu, usant multitud de sals de diazoni i d'alquens, sobre la reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós.

³⁴ Botella, L.; Nájera, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *45*, 1833.

³⁵ Stern, T.; Rückbrod, S.; Czekelius, C.; Donner, C.; Brunner, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1983.

³⁶ Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559.

³⁷ Masllorens, J.; González, I.; Roglans, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 158.

³⁸ de Azambuja, F.; Correia, C. R. D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 42.

³⁹ Sengupta, S.; Bhattacharya, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1943.

⁴⁰ Schwalm, C. S.; Correia, C. R. D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4836.

2. Objectius

Per aquest primer capítol es va plantejar la consecució de les següents fites:

- Demostrar que la reacció de Matsuda-Heck es pot dur a terme en medi totalment aquós.
- Trobar unes condicions optimitzades per a la reacció de Matsuda-Heck en aigua.
- Avaluar l'abast de la reacció, tant pel que fa a les sals de diazoni com pel que fa als alquens.

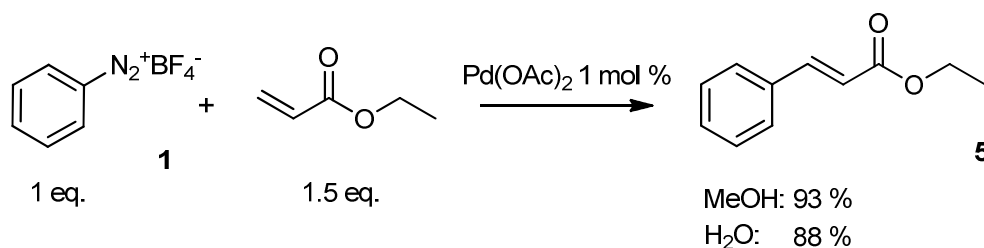
3. Resultats i discussió de l'estudi de la reacció de Matsuda-Heck en aigua

En el present estudi es volia, en primer lloc, demostrar la viabilitat de l'ús d'aigua com a substitut dels dissolvents orgànics en la reacció de Matsuda-Heck, avaluar l'activitat de diferents catalitzadors, així com la influència de la temperatura, de l'ús de tensioactius o de bases.

També es volien trobar unes condicions vàlides per a preparar compostos amb diferents sals de diazoni i alquens, i examinar la influència que tenen els substituents, tant de la sal de diazoni com de l'alquè, sobre el rendiment del producte. Per aquest últim motiu es van assajar quatre sals de diazoni amb substituents (en *para*) de naturalesa electrònica diferent: la sal de diazoni **1** té un H, la sal **2** conté un grup metoxi electrodonador, la sal **3** un grup cloro electroatraient i la sal **4** porta un metil, sense efectes electrònics però sí estèrics.

3.1. Estudis comparatius entre el metanol i l'aigua

El primer aspecte que s'havia de determinar era la viabilitat de la reacció en medi aquós. Per fer-ho es van comparar els resultats obtinguts usant metanol amb els obtinguts usant aigua, a temperatura ambient i *overnight* (**Esquema 16**).



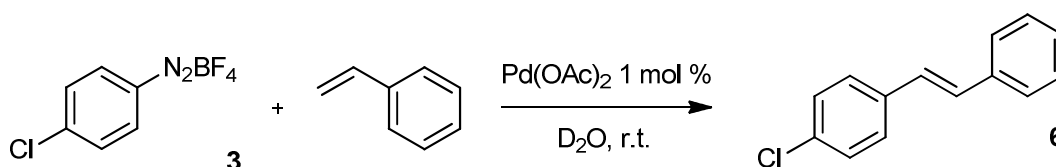
Esquema 16 Comparació dels rendiments obtinguts en metanol i en aigua, per al producte de la reacció entre la sal de diazoni A i l'acrilat d'etil.

Els resultats de l'esquema mostren, d'una banda, que la reacció de Matsuda-Heck tenia lloc en aigua, fet que confirmava la viabilitat de l'estudi i, d'altra banda, que en aquestes condicions de reacció no hi havia diferència significativa entre el rendiment obtingut usant metanol (93 %) i el rendiment obtingut usant aigua (88 %).

3.2. Estudi cinètic de la reacció de Matsuda-Heck en aigua

Amb la finalitat d'optimitzar el temps de reacció es va considerar convenient realitzar un seguiment cinètic (qualitatiu) d'una reacció model.

Un dels factors que afecten la cinètica, i molt, d'aquesta reacció, és el grau d'activació de l'alquè. Com que es volien determinar unes condicions de reacció vàlides per a totes les sals de diazoni i per a tots els alquens, es va triar tant una sal de diazoni com un alquè que no estiguessin ni fortament activats ni fortament desactivats. La reacció model escollida correspon a la síntesi de **6** i es mostra a l'**Esquema 17**.



Esquema 17 Reacció entre **1** i l'estirè, amb una relació molar 1:1.5, per donar **6**.

La reacció es va dur a terme usant D_2O com a dissolvent. Pel seguiment es va escollir la tècnica de RMN de protó, on el petit percentatge de H_2O que conté l' D_2O (0.03 aprox., segons fabricant) va servir com a patró intern (P.I.). La quantitat de reactiu limitant, expressada com el quocient entre l'àrea de la sal **3** (8.58 ppm, 2 H) i l'àrea del patró intern (4.79 ppm, 2 H), es va representar en funció del temps a la **Figura 1**.

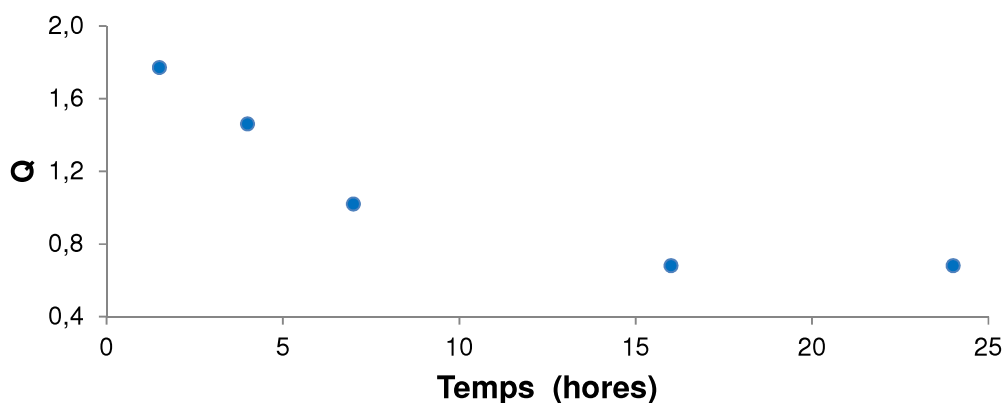


Figura 1 Representació gràfica de $Q \left(\frac{A_{Sal A}}{A_{P.I.}} \right)$ vs temps.

La tendència de la reacció fou clara: la sal de diazoni **3** s'anava consumint amb el temps fins arribar a un estat estacionari. Aquest estat s'assolia, per aquesta reacció, entre les 7 i les 16 hores. És per això que es va decidir establir 16 hores com a temps de reacció suficient per a la consecució del màxim rendiment possible.

Avançant resultats posteriors, els alquens més activats (acrilats i vinil centones) requerien temps de reacció menors de 16 hores, mentre que els alquens menys activats assolien la màxima conversió al voltant de les 16 hores, sense assolir-se major conversió tot i allargar el temps de reacció més enllà de les 16 hores.

3.3. Assaig de catalitzadors per a la reacció de Matsuda-Heck en aigua

L'elecció dels catalitzadors no va ser a l'atzar, sinó que es va buscar que complissin una sèrie de premisses: Calia que no fossin totalment insolubles en aigua i que, òbviament, no es degradessin en contacte amb aquesta. També es volia prescindir de catalitzadors amb lligands oxidables, com les fosfines, per a poder simplificar les condicions de treball. Finalment també era desitjable que el catalitzador fos comercialment assequible o fàcil de sintetitzar.

El bon comportament de l'acetat de pal·ladi havia quedat palès en l'alt rendiment amb que s'havia aconseguit el producte **5** en l'apartat 3.1, no obstant aquest bon resultat, es va voler assajar un altre catalitzador, que complís els requeriments imposats però de característiques del tot diferents: el pal·ladacicle **7** (**Figura 2**). Aquest catalitzador fou desenvolupat pel grup de Nájera i ofereix molt bones prestacions en reaccions d'acoblament creuat tipus Mizoroki-Heck en dissolvents orgànics,^{41,42} així com també en aigua.⁴³

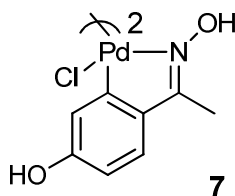


Figura 2 Pal·ladacicle desenvolupat per Nájera i col·laboradors.

Per a dur a terme l'estudi comparatiu entre aquests dos catalitzadors es va realitzar l'acoblament creuat entre la sal de diazoni **1** i l'acrilat d'etil, usant tant l'acetat de pal·ladi com el pal·ladacicle **7**, tots dos a l'1 mol %. La relació molar entre la sal **1** i l'alquè fou de 1:1.5, a temperatura ambient, durant 16 hores i usant tant aigua com metanol com a dissolvent.

Taula 1 Reacció de Matsuda-Heck entre la sal de diazoni **1** i l'acrilat d'etil usant acetat de pal·ladi i pal·ladacicle **7** com a catalitzadors.

Entrada	Dissolvent	Cat. (1 mol %)	Rd. (1) ^b
1	H ₂ O	Pd(OAc) ₂	88 %
2	H ₂ O	7	68 %
3	MeOH	Pd(OAc) ₂	93 %
4	MeOH	7	68 %

^bRendiments aïllats.

⁴¹ Ferreira, B. R. V.; Pirovani, R. V.; Souza-Filho, L. G.; Coelho, F. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7712.

⁴² Alonso, D. A.; Nájera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2891.

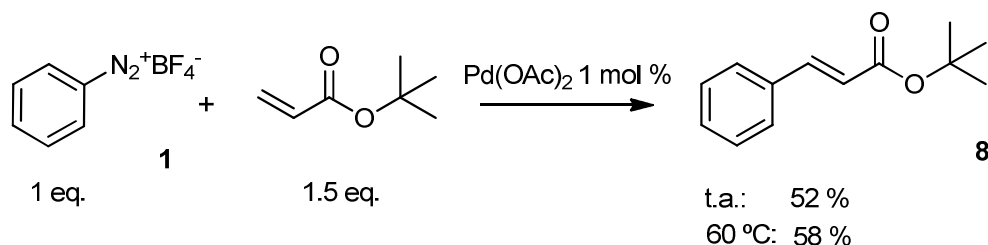
⁴³ Alacid, E.; Nájera, C. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2321.

Com pot observar-se a la **Taula 1**, el rendiment obtingut amb l'acetat de pal·ladi és marcadament superior a l'obtingut amb el pal·ladacicle **7**, tant si el metanol n'és el dissolvent com si l'és l'aigua. És evident que aquestes conclusions no són extrapolables ni a altres acoblaments ni a altres condicions, però per a prosseguir amb el present estudi es va escollir l'acetat de pal·ladi.

3.4. Efecte de la temperatura

La relació entre les sals de diazoni i la temperatura és complexa i, en força casos, no extensible d'un sistema a un altre. S'ha de tenir en compte que cal buscar l'equilibri entre la velocitat de reacció i l'estabilitat de la sal de diazoni, ja que a temperatures elevades la degradació de la sal de diazoni podria no compensar l'augment en la velocitat de reacció. Per contra, si la temperatura és baixa es garanteix l'estabilitat de la sal de diazoni però potser la velocitat de reacció serà massa petita.

Per conèixer quin efecte tenia la temperatura en els acoblaments que es pretenen estudiar, es va realitzar l'acoblament entre la sal de diazoni **1** i l'acrilat de *tert*-butil a temperatura ambient i a 60 °C, en una relació molar 1:1.5, catalitzat per acetat de pal·ladi a l'1 mol % i en aigua (**Esquema 18**).



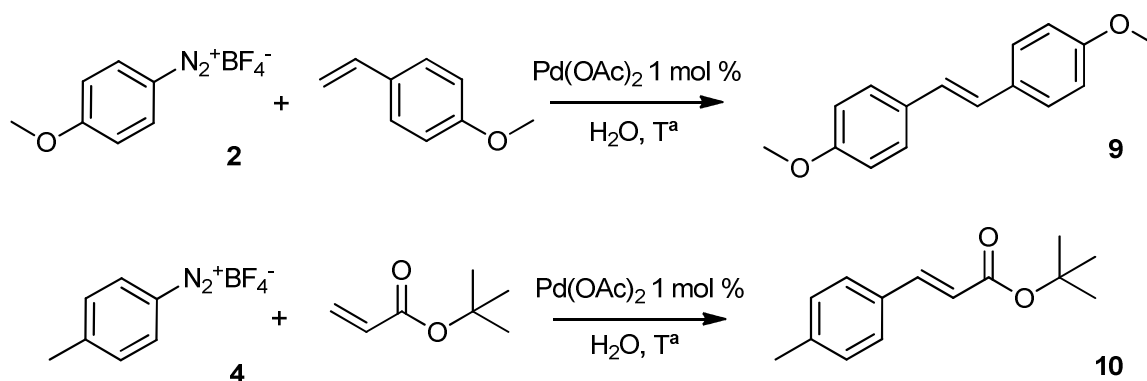
Esquema 18 Efecte de la temperatura sobre el rendiment sobre la reacció entre la sal de diazoni **1** i l'acrilat de *tert*-butil per a donar el producte **8**.

No es va observar un increment significatiu en el rendiment quan s'augmenta la temperatura. Conjuntament amb el lleuger augment de rendiment també es va observar una major formació de *quitrans*, motiu pel qual es decideix prosseguir a temperatura ambient.

3.5. Efecte de l'addició d'una base externa

Tal que s'ha comentat a la introducció, la base juga un paper molt important en l'etapa d'eliminació reductora. Pels acoblaments tipus Heck, on intervenen halurs d'aril, és quasi imprescindible l'addició d'una base externa. Quan s'usen sals de diazoni, aquesta addició és opcional.

L'elecció de les reaccions model es va fer tenint en compte el rendiment químic sense base; una reacció amb un rendiment molt elevat no té marge de millora, però una reacció amb un rendiment intermedi o baix sí pot experimentar un increment de rendiment en modificar-ne les condicions de reacció. A més es van escollir dues sals de diazoni i dos alquens diferents, per a fer més representativa la prova (**Esquema 19**).



Esquema 19 Reaccions de les sals de diazoni **2** i **4** amb el 4-vinilanisole i l'acrilat de tert-butil, per a donar els producte d'acoblament **9** i **10**, respectivament.

Es va triar el tetrafluoroborat de sodi com a base ja que d'altres més habituals en un laboratori químic, com l'acetat de sodi, han demostrat provocar, en certs casos, disminucions en el rendiment.²⁴ A més el BF₄⁻ és el contraió que acompanya la sal de diazoni, és a dir, aquesta base no afegeix un contraió nou que pogués significar un altre paràmetre a considerar dins del sistema. D'altra banda és altament soluble en aigua, fent-lo indicat per aquesta prova.

Taula 2 Estudi de l'efecte de l'addició d'una base sobre el rendiment en la reacció de Matsuda-Heck.^a

Entrada	Sal de diazoni	Alquè	Base	Producte	Rd. ^b
1	2	4-vinilanisole	No	9	50 %
2	2	4-vinilanisole	Sí	9	46 %
3	4	acrilat de <i>t</i> -butil	No	10	52 %
4	4	acrilat de <i>t</i> -butil	Sí	10	52 %

^aNaBF₄ (1 eq.), Relació molar 1:1.5, H₂O, Pd(OAc)₂ 1 mol %, 16 h, 0.1 M (sal diazoni).

^bRendiments aïllats.

Tal com pot observar-se a la **Taula 2**, per a les dues reaccions assajades, l'addició de base no ha tingut cap efecte significatiu sobre el rendiment. Aquests resultats concorden amb les observacions d'altres autors comentades anteriorment.

3.6. Efecte de l'addició d'un tensioactiu

És sabut que la cinètica d'una reacció química és més ràpida si tots els reactius estan en la mateixa fase. Per il·lustrar aquesta afirmació pot imaginar-se l'escenari següent: una reacció entre dos reactius en un sistema bifàsic, on cada reactiu és soluble només en una de les dues fases. Per tal que hi hagi reacció, els reactius han de difondre des del sí de cada fase fins a la interfase, reaccionar i posteriorment, el producte format ha de difondre des de la interfase cap al sí d'una de les dues fases, deixant lloc als nous reactius. Si bé és cert que l'agitació facilita el desplaçament de les substàncies, també ho és que no té efecte suficient com per igualar la velocitat de reacció que tindria una reacció en una única fase.

La majoria dels alquens escollits per aquest estudi són insolubles en aigua, per aquest motiu es va avaluar si l'addició d'un tensioactiu podia alterar la velocitat de reacció.

Un tensioactiu és una substància que fa disminuir la tensió superficial d'una interfase. Solen ser molècules amfipàtiques, amb una part polar i una d'apolar, que es poden classificar com a iònics o no iònics. Entre les seves aplicacions més comunes destaca l'ús en detergents, com agents dispersants, com escumants i com emulsionants.

Una emulsió és una mescla de dos (o més) líquids immiscibles, on el minoritari es troba com una fase dispersa dins una fase continua formada pel majoritari. La fase dispersa està formada per unitats, corpuscles, anomenades micel·les. El tensioactiu es troba a la interfase, entre la fase continua i les micel·les, estabilitzant l'emulsió. El procés de formació pot observar-se a la **Figura 3**.

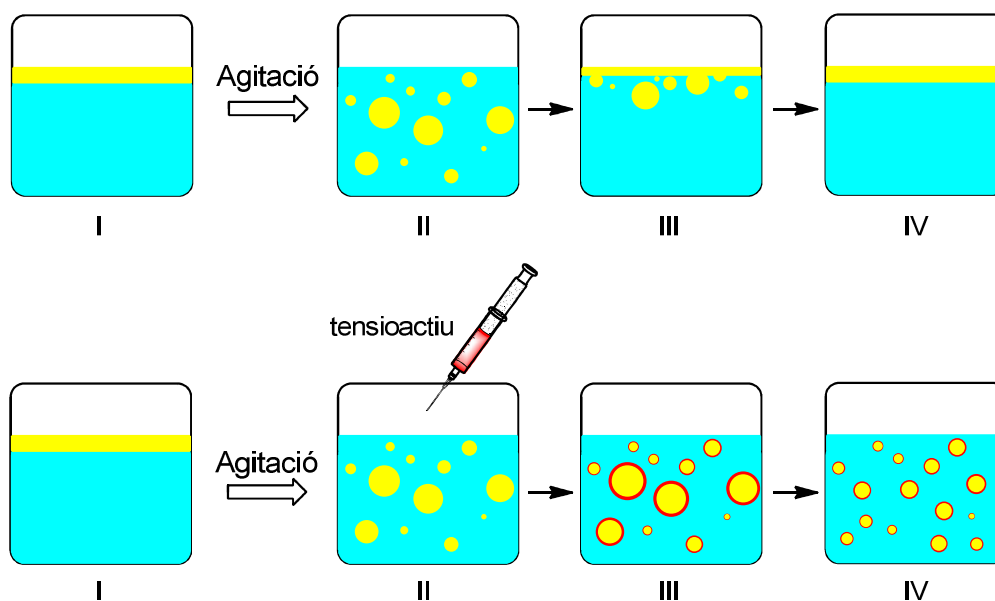


Figura 3 Evolució temporal de dos sistemes bifàsics idèntics. Al sistema superior no s'hi addiciona tensioactiu mentre que a l'inferior sí. El tensioactiu permet la formació de micel·les.

La formació d'emulsions té un efecte directe sobre la cinètica, augmentant-la, ja que porta associat un gran increment de l'àrea superficial de la interfase.

El tensioactiu que es va escollir per aquest assaig va ser el bromur d'hexadeciltrimetilamoni, que presenta un fort caràcter iònic i és comercialment assequible.

Es varen escollir dues reaccions per a l'estudi: l'acoblament entre la sal de diazoni **1** i l'etilvinilcetona (**Taula 3**, entrades 1 i 2), i l'acoblament entre la mateixa sal i el 4-vinilanisole (**Taula 3**, entrades 3 i 4). La primera reacció presenta un rendiment del 66 % sense tensioactiu, mentre que la segona el presenta del 15 %; aquests valors són suficientment alts com per assegurar que la reacció té lloc sense tensioactiu, però suficientment baixos com per poder observar l'efecte del tensioactiu.^a

Taula 3 Comparació entre els resultats obtinguts en absència i en presència de tensioactiu (10 % w/w) en la reacció de Matsuda-Heck per a dues reaccions model amb la sal de diazoni **1**.

Entrada	Alquè	Tensioactiu ^b	Producte	Rd. ^c
1	etilvinilcetona	No	11	66 %
2	etilvinilcetona	Sí	11	0 %
3	4-vinilanisole	No	12	15 %
4	4-vinilanisole	Sí	12	0 %

^aRelació molar 1:1.5, H₂O, t.a., 16 h, 0.1 M (sal diazoni).

^bBromur d'hexadeciltrimetilamoni.

°Rendiments aïllats.

Tal com pot observar-se a les entrades 2 i 4 de la **Taula 3**, l'addició de bromur d'hexadeciltrimetilamoni no tan sols no eleva el rendiment de la reacció, sinó que l'atura completament, reduint el rendiment del 66 % al 0 % i del 15 % al 0 % respectivament. Per l'entrada 2 es recupera anilina (l'alquè no perquè és volàtil) i per l'entrada 4 es recupera l'alquè inicial.

No es disposa de dades suficients per explicar per què la reacció no funciona en presència d'aquest tensioactiu. Una especulació fóra atribuir-ho a la repulsió electrostàtica existent entre el catió diazoni i el catió amoni, situat a l'exterior de la micel·la, que impediria l'aproximació efectiva dels reactius.

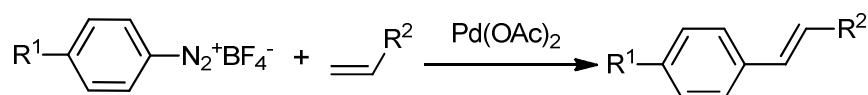
3.8. Scope de la reacció de Matsuda-Heck en aigua

3.8.1. Reacció genèrica i condicions optimitzades

Una vegada es va tenir constància experimental de com afectaven al rendiment els paràmetres estudiats als punts anteriors, es van fixar unes condicions de reacció “òptimes” per a totes les proves catalítiques posteriors. Aquestes condicions són:

- Dissolvent: H₂O.
- Relació molar: 1:1.5 (sal de diazoni:alquè).
- Catalitzador: Pd(OAc)₂ 1 mol %.
- Temperatura: ambient (≈ 22 °C).
- Temps de reacció: 16 h.
- Sense base externa ni tensioactiu.

Aquestes condicions es van aplicar a la sèrie de reaccions mostrada a l'**Esquema 20**.

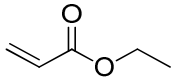
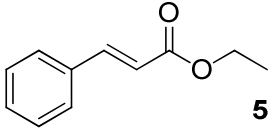
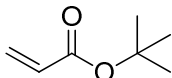
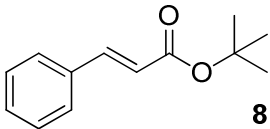
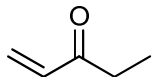
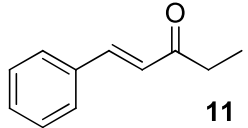
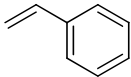
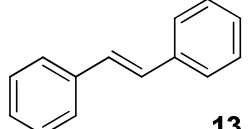
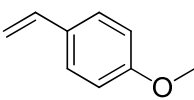
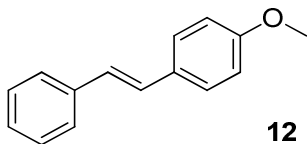
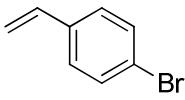
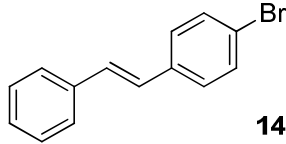
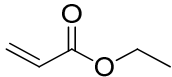
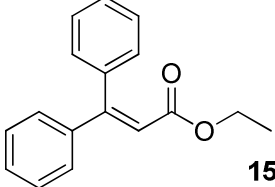
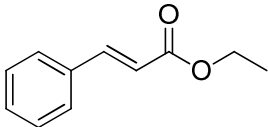
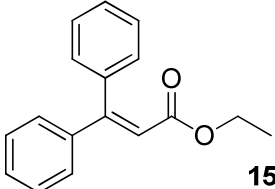


- | | |
|-------------------------|---|
| 1: R ¹ = H | R ² = COOEt |
| 2: R ¹ = OMe | R ² = COO ^t Bu |
| 3: R ¹ = Cl | R ² = COEt |
| 4: R ¹ = Me | R ² = Ph |
| | R ² = <i>p</i> -OMe-Ph |
| | R ² = <i>p</i> -Br-Ph |
| | R ² = CH ₂ OC(O)CH ₃ |
| | R ² = CH ₂ Ph |
| | R ² = CH(OH)CH ₃ |

Esquema 20 Llistat de totes les sals de diazoni i alguns usats, així com els productes formats en els estudis d'aquest apartat.

Els productes, juntament amb els seus corresponents rendiments, es troben recollits a les quatre taules següents. La **Taula 4** resumeix els resultats derivats de la sal de diazoni **1**, la **Taula 5** els de la sal **2**, la **Taula 6** els de la sal **3** i finalment la **Taula 7** els de la **4**.

3.8.2. Productes derivats de la sal de diazoni **1****Taula 4** Reaccions d'acoblament entre la sal de diazoni **1** i diferents alquens.^a

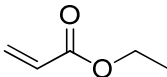
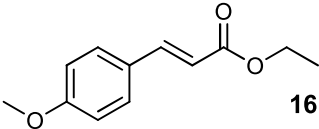
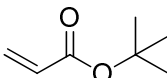
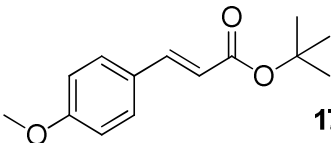
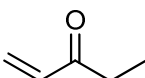
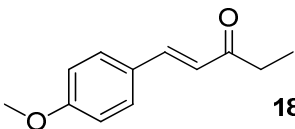
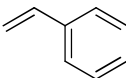
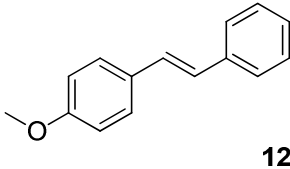
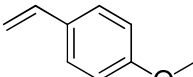
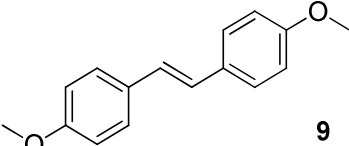
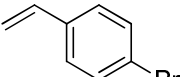
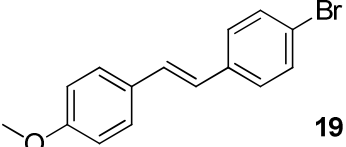
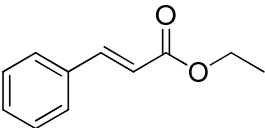
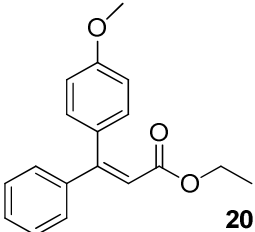
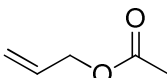
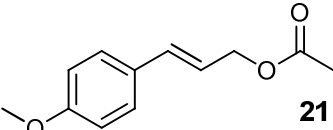
Entrada	Alquè	Producte	Rd. ^b
1			88 %
2			58 %
3			66 %
4			32 %
5			15 %
6			0 %
7 ^c			0 %
8			0 %

^aRelació molar 1:1.5, Pd(OAc)₂ 1 mol %, H₂O, 16 h, r.t., 0.1 M (sal diazoni).^bRendiments aïllats.

^oRelació molar 2:1, Pd(OAc)₂ 1 mol %, H₂O, 16 h, r.t., 0.1 M (sal diazoni).

Per a les reaccions amb la sal de diazoni **1**, que no té cap grup en posició *para*, es van obtenir rendiments moderats, llevat de la reacció amb acrilat d'etil (**Taula 4**, entrada 1) que va oferir un rendiment del 88 %. Els rendiments més baixos es van obtenir amb l'estirè i el 4-vinilansole (**Taula 4**, entrades 4 i 5); la reacció amb el derivat bromat de l'estirè (**Taula 4**, entrades 6) no va funcionar. Es va intentar sintetitzar el producte β -diarilat **15** per dos mètodes: el primer consistia en usar 2 eq. de sal diazoni **1** i 1 eq. d'acrilat d'etil (**Taula 4**, entrada 7), mentre que el segon consistia en fer reaccionar la sal de diazoni **1** amb el cinamat d'etil (**Taula 4**, entrada 8) en les condicions habituals. Tots dos mètodes van fracassar en l'obtenció del producte **15**, preparant-se el producte **5** quan hi havia excés de sal de diazoni, i no havent-hi reacció quan s'usava cinamat d'etil.

3.8.3. Productes derivats de la sal de diazoni **2****Taula 5** Reaccions d'acoblament entre la sal de diazoni **2** i diferents alquens.^a

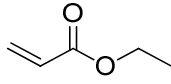
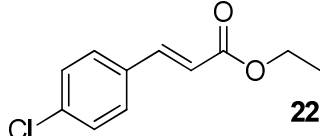
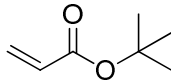
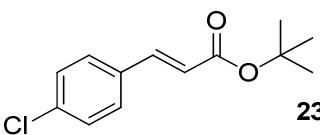
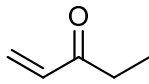
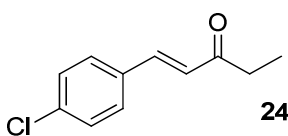
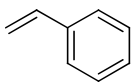
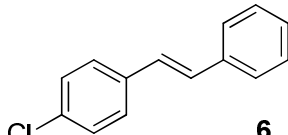
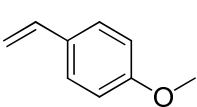
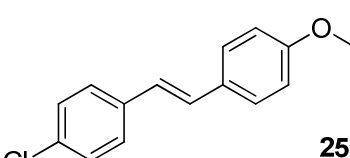
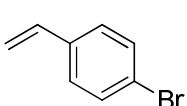
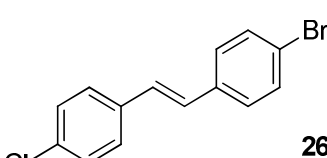
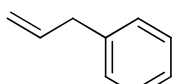
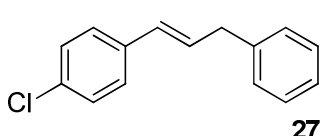
Entrada	Alquè	Producte	Rd. ^b
1		 16	95 %
2		 17	23 %
3		 18	62 %
4		 12	13 %
5		 9	50 %
6		 19	0 %
7		 20	0 %
8		 21	35 %

^aRelació molar 1:1.5, Pd(OAc)₂ 1 mol %, H₂O, 16 h, r.t., 0.1 M (sal diazoni).^bRendiments aïllats.

Per a la sal de diazoni **2**, que té un substituent metoxi electrodonador en *para*, es van obtenir resultats força dispersos pels seus respectius acoblaments amb alquens. L'acrilat d'etil (**Taula 5**, entrada 1) va oferir un rendiment excel·lent, del 95 %. L'acrilat de *tert*-butil, l'etilvinil cetona i el 4-vinilanisole (**Taula 5**, entrades 2, 3 i 5) van oferir rendiments més moderats, del 23 %, 62 % i 50 %. Amb el 4-vinilanisole es va obtenir millor rendiment que quan es fa reaccionar amb la sal de diazoni **1**, 50 % vs 35 %, per contra s'obté un rendiment més baix quan es fa reaccionar amb l'estirè 13 % vs 32 %. És remarcable que el producte **9**, que es pot obtenir per reacció entre la sal de diazoni **1** i el 4-vinilanisole, o bé per reacció entre la sal de diazoni **2** i l'estirè, s'aconsegueixi amb rendiments diferents.

L'intent d'aconseguir el producte β -diarilat **20** (**Taula 5**, entrada 7) no va funcionar, com tampoc havien funcionat els intents amb la sal de diazoni **1** (**Taula 4**, entrades 7 i 8).

3.8.4. Productes derivats de la sal de diazoni **3****Taula 6** Reaccions d'acoblament entre la sal de diazoni **3** i diferents alquens.^a

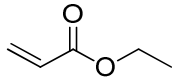
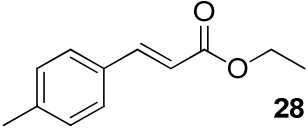
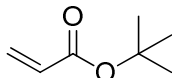
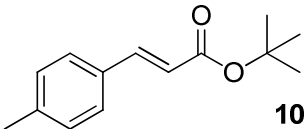
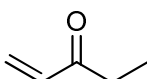
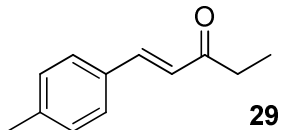
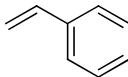
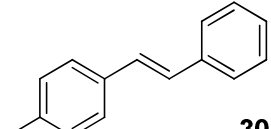
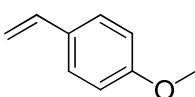
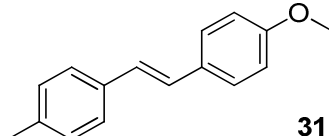
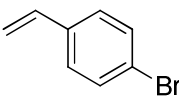
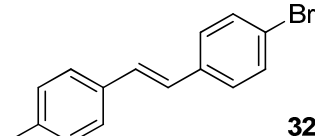
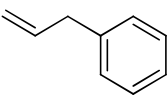
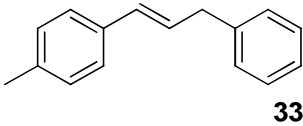
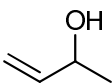
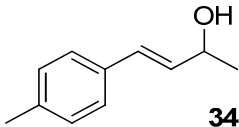
Entrada	Alquè	Producte	Rd. ^b
1			92 %
2			87 %
3			92 %
4			34 %
5			65 %
6			15 %
7			5 %

^aRelació molar 1:1.5, Pd(OAc)₂ 1 mol %, H₂O, 16 h, r.t., 0.1 M (sal diazoni).^bRendiments aïllats.

Per la sal de diazoni **3**, que té un substituent cloro electroatrant en *para*, els rendiments que es van obtenir per a la majoria dels alquens van ser considerablement alts. Tant l'acrilat d'etil, com el de *tert*-butil, així com l'etilvinil cetona, van donar lloc als productes d'acoblament amb rendiments excel·lents, del 92 %, 87 % i 92 % (**Taula 6**, entrades 1, 2 i 3). Els rendiments de les reaccions amb l'estirè i amb el 4-vinilansole també van ser alts, del 34

% i del 65 % (**Taula 6**, entrades 4 i 5), si es comparen amb els obtinguts amb les sals de diazoni **1**, **2**. Fins i tot l'acoblament amb el bromo derivat de l'estirè va donar lloc al producte **26** corresponent, fet que no havia succeït amb les sals **1** i **2**.

3.8.5. Productes derivats de la sal de diazoni **4**Taula 7 Reaccions d'acoblament entre la sal de diazoni **4** i diferents alquens.^a

Entrada	Alquè	Producte	Rd. ^b
1		 28	80 %
2		 10	52 %
3		 29	82 %
4		 30	62 %
5		 31	28 %
6		 32	10 %
7		 33	25 %
8		 34	74 %

^aRelació molar 1:1.5, Pd(OAc)₂ 1 mol %, H₂O, 16 h, r.t., 0.1 M (sal diazoni).^bRendiments aïllats.

Per la sal de diazoni **4**, que porta un substituent metil amb pocs efectes electrònics en *para*, es van obtenir rendiments similars als obtinguts per la sal de diazoni **1** per cert alquens, com

l'acrilat d'etil (80 % vs 88 %), l'acrilat de *tert*-butil (52 % vs 58 %), l'etilvinil cetona (82 % vs 66 %) i el 4-vinilano (28 % vs 15 %) (**Taula 7**, entrades 1, 2, 3 i 5). En canvi, per l'estirè es va obtenir un rendiment força alt, del 62 % (**Taula 7**, entrades 4). També es va aconseguir el producte d'acoblament derivat del 4-bromoestirè, **32**, amb baix rendiment (**Taula 7**, entrades 6). Aquesta sal de diazoni **4** també es va fer reaccionar amb un alcohol al·lílic, obtenint-se el producte d'acoblament amb un bon rendiment, del 74 % (**Taula 7**, entrades 8). El producte d'acoblament **34** és un alcohol α,β -insaturat i no pas una cetona saturada, això significa que el mecanisme de reacció no dona lloc a la eliminació amb el H de el OH.

3.9. Anàlisi comparativa de la reactivitat de les diferents sals de diazoni enfront els diferents tipus d'alquens

A l'apartat anterior es comenten els resultats agrupats segons quina sal de diazoni es va usar, d'aquesta manera és possible fer-se una idea general dels efectes electrònics que tenen els diferents substituents de les sals de diazoni sobre el rendiment. Amb l'objectiu de fer una anàlisi més minuciosa es van analitzar les mateixes dades però agrupant-les segons els alquens usats, avaluant simultàniament tant l'efecte dels substituents de la sal de diazoni com la pròpia naturalesa de l'alquè. Aquesta anàlisi simultània permet detectar sinèrgies entre aquests dos factors.

3.9.1. Acrilats

Els acrilats són bons substrats per a les reaccions d'acoblament a causa de l'empobriment electrònic del doble enllaç. Són substàncies de gran importància industrial, entre les seves aplicacions més destacades es troben els polímers (metacrilats), les resines acríliques, les pintures i els adhesius.⁴⁴

⁴⁴ Ohara, T.; *et. al.* *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Acrylic acid and derivatives*; WILEY-VCH, 2005.

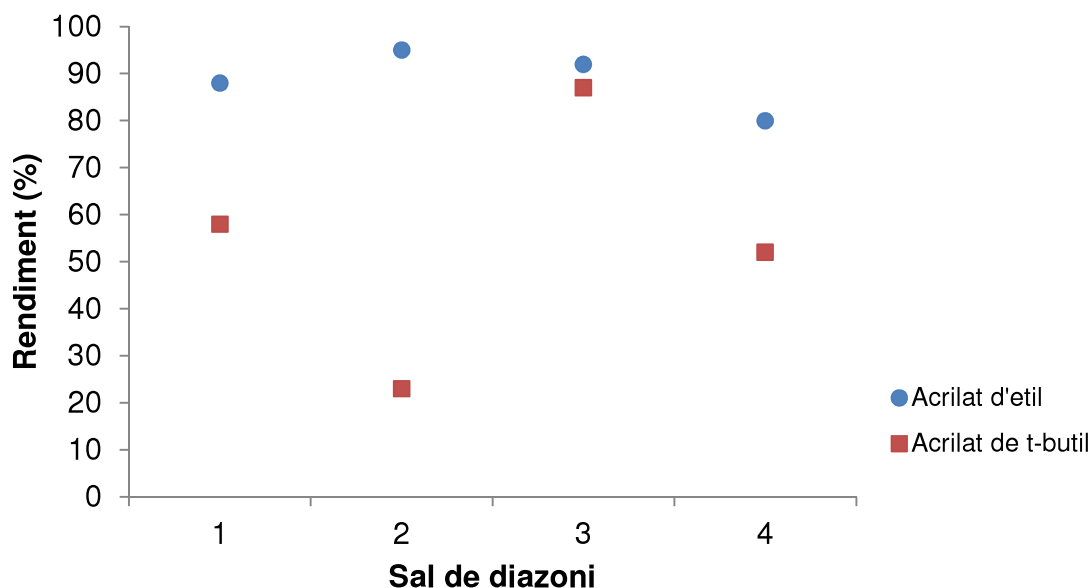


Figura 4 Representació gràfica del rendiment de les reaccions entre les sals de diazoni **1**, **2**, **3** i **4** amb els acrilats d'etil i de *t*-butil.

A la **Figura 4** s'observa que amb l'acrilat d'etil s'han obtingut rendiments més elevats (superior al 70 %) que amb l'acrilat de *t*-butil, en tots els casos. Aquesta diferència podria respondre al major impediment estèric del grup *tert*-butil, principalment.

S'observa també que el rendiment de tots dos acrilats és virtualment idèntic quan reaccionen amb la sal de diazoni **3**, empobrida electrònicament, mentre que presenten una gran diferència quan reaccionen amb la sal **2**, enriquida electrònicament.

Els rendiments obtinguts per tots dos acrilats són virtualment idèntics, tant per la sal **1** com per la sal **4**.

Els resultats evidencien que hi ha dos factors igualment decisius: d'una banda, l'efecte electrònic del substituent *para* de la sal de diazoni *i*, de l'altra, l'estructura de l'alquè. Aquests factors mostren sinergia positiva (sal **3**), sinergia negativa (sal **2**), o no en mostren (sals **1** i **4**), és a dir, quan la sal de diazoni està activada per substituents electroatracients, no hi ha gran diferència entre els alquens, però quan la sal de diazoni està poc activada com a conseqüència de la presència d'un grup electrodonador, les diferències entre els alquens s'accentuen.

3.9.2. Etilvinil cetona

Les vinilcetones són molt bons acceptors de Michael algunes, com la metilvinil cetona, polimeritzen espontàniament. Entre els seus usos destaquen els polímers i els intermedis sintètics en química orgànica.

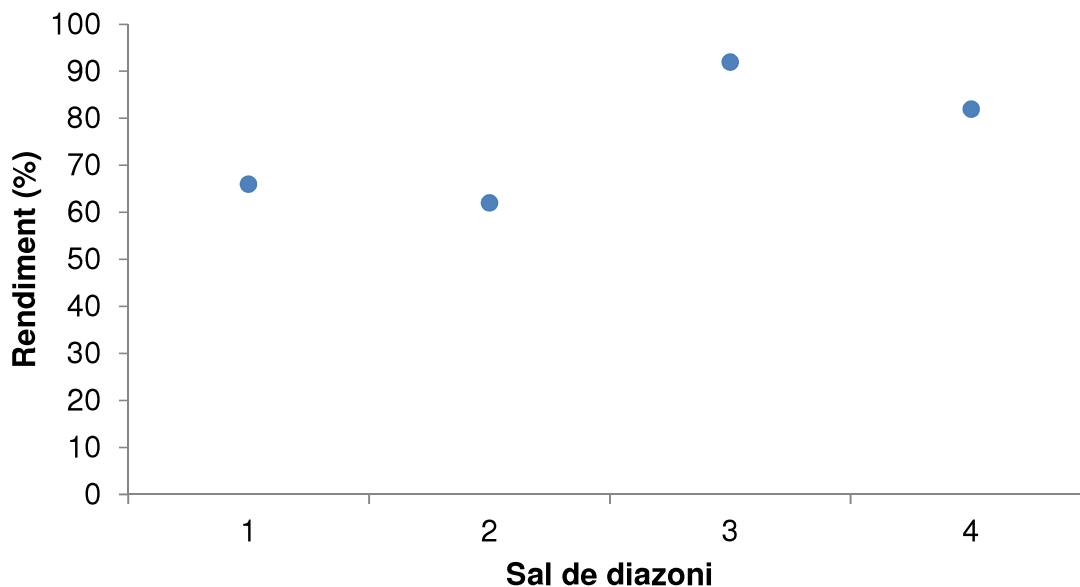


Figura 5 Representació gràfica del rendiment de les reaccions entre les sals de diazoni **1**, **2**, **3** i **4** amb l'etilvinilcetona.

A la **Figura 5** pot veure's un comportament similar de l'etilvinil cetona amb el mostrat pels acrilats del punt anterior: s'observa un rendiment més elevat amb la sal **3**, menor amb la sal **2** i intermedi amb les sals **1** i **4**. Aquests resultats corroboren els obtinguts amb els acrilats: la sal més empobrida electrònicament **3** és la que ofereix rendiments més elevats. El fet que l'etilvinil cetona sigui un alquè força reactiu, fa que s'obtinguin bons rendiments també per a sals no activades com **1** i **4**. A més, la sal més rica electrònicament **2** ofereix un rendiment comparable a l'obtingut per la sal **1**, fet que no succeeix amb l'acrilat de *tert*-butil.

3.9.3. Estirens

El grup vinil dels estirens fa que siguin molt susceptibles a la polimerització, propietat que s'aprofita àmpliament per a la producció de polímers com els poliestirens, copolímers com l'ABS (*Acrylonitrile Butadiene Styrene*), gomes i resines.⁴⁵

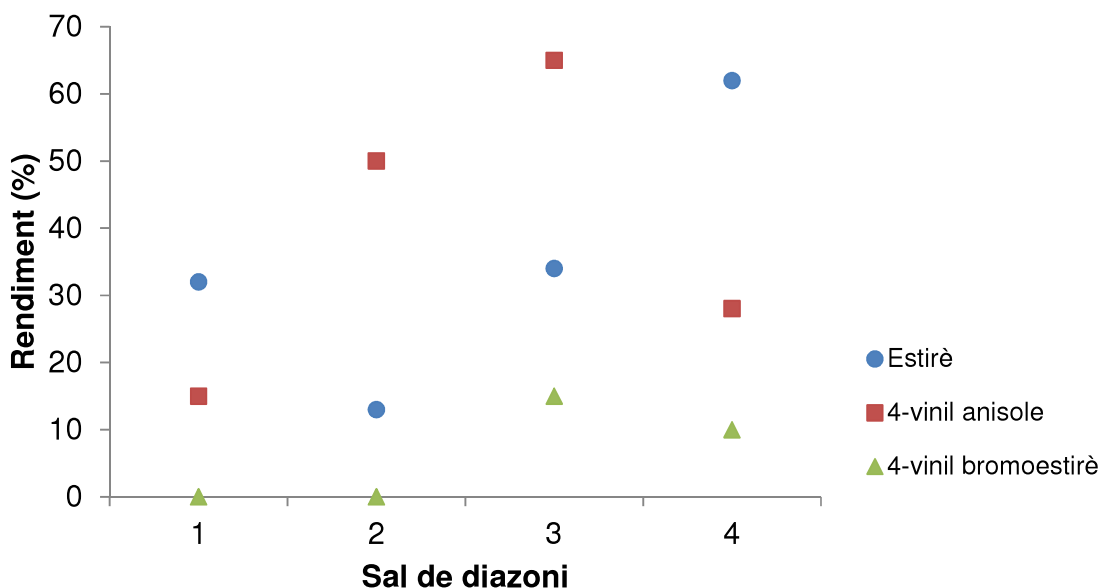


Figura 6 Representació gràfica del rendiment de les reaccions entre les sals de diazoni **1**, **2**, **3** i **4** amb estirè, 4-vinilanisole i 4-bromoestirè.

A la **Figura 6** es distingeixen dos comportaments diferents: d'un banda, el del 4-vinilanisole i del 4-vinil bromoestirè, i de l'altra, el de l'estirè.

Pels dos estirens substituïts en *para*, els rendiments que exhibeixen segueixen la tendència ja observada pels acrilats i per l'etilvinil cetona: majors amb la sal **3**, menors amb la **2** (excepte pel 4-vinilanisole) i intermedis amb la **1** i la **4**. Com ja s'havia observat amb l'etilvinil cetona, el rendiment amb la sal **4** ha estat superior que amb la sal **1** per ambdós casos. Cal mencionar, amb categoria d'excepció menor, que el rendiment de la reacció entre la sal **1** i el 4-bromoestirè és del 0 %, contràriament, la reacció sí funciona amb la sal **4**. Però el valor tan baix d'aquest últim rendiment (10 %) no permet treure conclusions fermes.

⁴⁵ James, D. H.; Castor, W. M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Styrene*; WILEY-VCH, 2005.

Per l'estirè, els resultats són lleugerament diferents: el rendiment obtingut per reacció amb la sal **3** és menor de l'esperat, situant-se per sota de l'obtingut amb la sal **4** i comparable al de la sal **1** però, això sí, major que el de **2**, que repeteix com el menor de tots.

3.9.4. Al·lil benzè

L'al·lil benzè és un reactiu interessant per què servirà per veure com afecta el canvi d'un alquè benzílic per un d'al·lílic.

Es va realitzar tan sols la reacció amb les sals de diazoni **3** i **4**, amb un rendiment del 5 % i del 25 % respectivament.

Contràriament als casos anteriors (**Figura 4**, **Figura 5** i **Figura 6**), el menor rendiment s'ha obtingut per reacció amb la sal **3**. Malauradament no podem treure conclusions ja que no s'han assajat totes les sals de diazoni disponibles.

3.10. Estereoquímica dels productes obtinguts per la reacció de Matsuda-Heck en aigua

3.10.1. Alquens monosubstituïts

Per a tots els casos assajats els productes obtinguts presentaven únicament estereoquímica *trans* (*E*) pel doble enllaç. Es van realitzar esforços extraordinaris per intentar localitzar l'estereoisòmer *cis* (*Z*) en aquells casos que presenten rendiments intermedis o baixos, malgrat això no es va detectar cap producte amb isomeria *cis*.

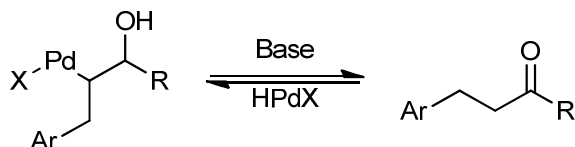
3.10.2. Alquens 1,2-disubstituïts

La reacció de Matsuda-Heck és, sota condicions canòniques i quan s'usen alquens monosubstituïts, una reacció estereoselectiva obtenint-se la configuració *trans* preferent respecte la *cis* al producte final. Si bé això és cert, també ho és que usant alquens disubstituïts la reacció no presenta ni una estereoselectivitat ni una regioselectivitat clara, formant una mescla estereo i regioisomèrica dels isòmers *E*, *Z* i *G*. Un bon exemple són els treballs descrits per Matsuda⁴⁶ per a la reacció d'aril-desil·lilació de vinilsilans, α - i β -substituïts, amb sals de diazoni per obtenir els corresponents derivats estilbènics (**Esquema 21**) on,

⁴⁶ Kikukawa, K.; Ikenaga, K.; Wada, F.; Matsuda, T. *Chem. Lett.* **1983**, 1337.

3.10.3. Alcohols al·lílics

Els alcohol al·lílics solen convertir-se en cetones (β i/o α -arilades) després de l'acoblament C-C quan són emprats com a reactius en reaccions tipus Mizoroki-Heck.⁴⁹⁻⁵⁰ Això es deu a que l'eliminació del Pd té lloc amb l'hidrogen de l'alcohol i no amb el de l'alca, contràriament al que succeeix amb altres alquens. La via proposada per a la formació del producte carbonílic β -arilat es mostra a l'**Esquema 23**.⁵¹

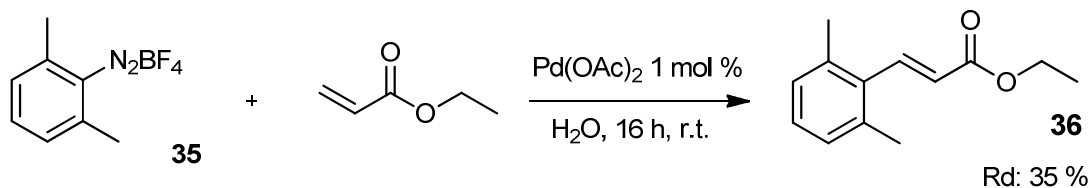


Esquema 23 Eliminació del pal·ladi en forma d'hidrur a la reacció de Heck amb alcohols al·lílics.

Es va fer reaccionar la sal **4** amb el 3-buten-2-ol (**Taula 5**, entrada 8) obtenint-se com a producte l'alcohol insaturat β -arilat **34** amb bon rendiment. Per tant, en contra del que era d'esperar, no es va obtenir pas la cetona saturada. Això és rellevant ja que permet usar el mateix mètode per a la síntesi de cetones i d'aquests tipus d'alcohols, tan sols canviant les condicions de reacció.

3.11. Efectes estèrics dels substituents de la sal de diazoni en *orto*

Amb l'objectiu de comprovar com afectava a la reacció la presència de substituents en *orto* a la sal de diazoni es va sintetitzar la sal de diazoni **35**. Aquesta sal es va fer reaccionar amb l'acrilat d'etil (**Esquema 24**) per a preparar el producte **36** i determinar-ne el rendiment.



Esquema 24 Síntesi de **36** per reacció de la sal impedida **35** amb acrilat d'etil (1:1.5 eq.). 0.1 M (sal de diazoni).

El rendiment de la reacció fou d'un 35 %, que si es compara amb el 88 % corresponent a la reacció de formació del producte **5** per reacció entre la sal de diazoni **1** i l'acrilat d'etil (**Taula**

⁴⁹ Briot, A.; Baehr, C.; Brouillard, R.; Wagner, A.; Mioskowski, C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1374.

⁵⁰ Boffi, A.; Cacchi, S.; Ceci, P.; Cirilli, R.; Fabrizi, G.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 347.

⁵¹ Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Ferola, V. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2596.

1, entrada 1), pot concloure's que la presència de substituents en *orto* dificulta la reacció, molt probablement per efectes estèrics.

Per a finalitzar el capítol, és convenient remarcar que els resultats obtinguts van ser publicats a la revista especialitzada *Tetrahedron*, del grup editorial Elsevier l'any 2013 amb la següent referència:

« Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallibera, A.; Cívicos, J. F.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2655»

4. Conclusions

S'ha desenvolupat i optimitzat una metodologia per dur a terme la reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós, a temperatura ambient i usant un 1 mol % d'acetat de pal·ladi.

- Després d'avaluar l'efecte sobre el rendiment de diversos factors, com són la temperatura, l'addició de base i l'ús de tensioactius, s'ha conclòs que les millors condicions per a dur a terme la reacció són t.a., sense base ni tensioactiu.
- S'ha realitzat, per primer cop, un estudi ampli de l'abast de la reacció en aigua, assajant-se nombroses sals de diazoni i diverses famílies d'alquens. Amb aquesta metodologia s'ha preparat un total de 24 productes d'acoblament, amb rendiments majoritàriament bons o excel·lents.
- S'ha comprovat la gran influència dels efectes electrònics i estèrics que exerceixen els substituents, tant els de la sal de diazoni com els de l'alquè, sobre el rendiment de la reacció. Els acoblaments solen donar millor resultats quan tan la sal de diazoni com l'alquè estan electrònicament empobrits, per contra, els resultats són marcadament inferiors quan tan sal de diazoni com alquè són més rics electrònicament.
- S'ha observat que la presència de substituents en posició *orto* a la sal de diazoni dificulta la reacció més que no pas els substituents en posició *para*.
- S'ha demostrat que per a certs substrats aquesta metodologia és perfectament viable, i podria substituir la metodologia clàssica basada en la reacció de Mizoroki-Heck que usa fosfines com a lligand.

Capítol 2. Síntesi de nous compostos altament fluorats emprant la reacció de Matsuda-Heck. Metodologia i estudi mecanístic.

1. Introducció a la química del fluor

1.1. Història

1.1.1. El fluor

El descobriment i l'aprofitament dels elements químics per part de la humanitat va lligat al grau de desenvolupament científic-tècnic de la mateixa. Conseqüentment, els primers elements en usar-se van ser aquells que es trobaven a la natura en la seva forma nativa, o aquells que es podien obtenir mitjançant un procediment senzill. Bons exemples d'aquest fet en són el coure, l'or, la plata, l'estany (formant bronze), el ferro, el mercuri i el sofre. Aquells elements que no podien ser obtinguts (o aïllats) fàcilment, van haver d'esperar el naixement de la química moderna per a ser reconeguts i utilitzats. L'aparició dels mètodes electroquímics primer, i dels espectroscòpics després, va permetre el descobriment de molts elements nous (sodi, magnesi, potassi, calci, iode, alumini, brom...). A mitjans del segle XIX ja se'n coneixien més de 60, a finals del mateix segle ja s'havien descobert els gasos nobles i la majoria dels anomenats elements de les "terres rares", mancant, *grosso modo*, només els elements transurànids, tasca que encara avui continua.

El fluor és omnipresent a la natura, ja sigui constituint nombrosos minerals, dissolt a l'aigua de rius i mars (1-1.4 ppm) o formant part dels éssers vius. Els minerals més rellevants on es troba present són la criolita ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), la fluorita (CaF_2) i la fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), que és la més abundant (**Figura 7**). La fluorapatita, a més, és un component imprescindible de l'esmalt dental.

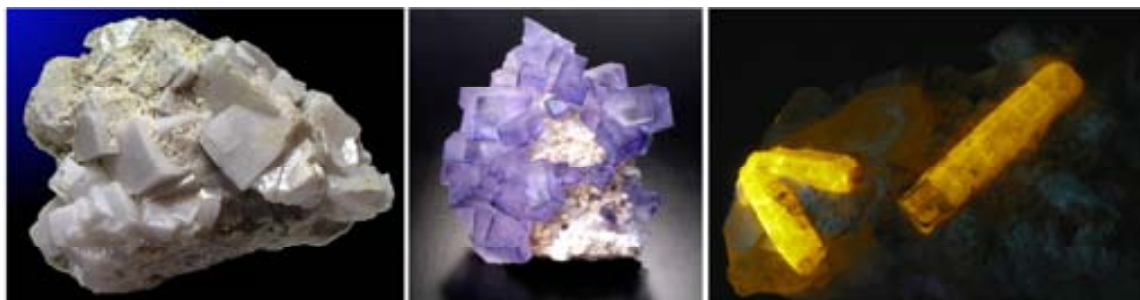


Figura 7 Minerals de criolita, fluorita i fluorapatita (d'esquerra a dreta).

Tanmateix, no va ser aïllat fins l'any 1886 per Moissan, mitjançant l'electròlisi d'una dissolució de KF en HF anhidre amb elèctrodes de platí⁵² (**Figura 8**), motiu que el va fer mereixedor del premi Nobel de química l'any 1906. De fet, va ser l'últim element dels anomenats "grups principals" en ser descobert. Els motius d'aquesta tardança rauen principalment en dues de les seves característiques: un elevadíssim potencial redox (+3 V aprox.) i una enorme reactivitat.

És l'element més electronegatiu de la taula periòdica (3.98 a l'escala de Pauling) i un dels oxidants més forts que es coneixen, amb capacitat per oxidar la resta d'halògens i, a temperatura elevada, l'or i el platí.



Figura 8 Fluor en estat gasós, en estat líquid (condicions criogèniques) i rèplica de la cel·la electrolítica usada per Moissan, amb el diploma Nobel de fons (d'esquerra a dreta).

La producció de fluor a escala industrial no va començar fins l'any 1942, 56 anys després de la primera síntesi, quan Cady i Rogers van descriure la seva cel·la electrolítica. Aquesta usava $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ i un ànode de níquel o carboni⁵³ i superava els dos inconvenients fonamentals dels dissenys anteriors: el ràpid increment del punt de fusió a mesura que es consumeix l' HF i la passivació de l'ànode (o corrosió, si és de platí).

⁵² Moissan, H. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, 102, 1543.

⁵³ Cady, G. H.; Rogers, D. A.; Carlson, C. A. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 34, 443.

L'HF es prepara per reacció entre CaF_2 i àcid sulfúric, reacciona amb el vidre formant el corresponent anió tetrafluoroborat i és extremadament tòxic. Penetra la pell amb molta facilitat i, per si això no fos prou, té propietats anestèsiques, agreujant el dany sobre els teixits.⁵⁴ El mecanisme toxicològic, deixant de banda la destrucció de teixits, consisteix en el segrest dels ions Ca^{2+} , important agent sinàptic, produint hipocalcèmia. Aquesta davallada en la concentració sèrica de calci indueix arítmies que, fins i tot, poden resultar letals.⁵⁵

1.1.2. Els compostos organofluorats

El primer compost organofluorat en ser sintetitzat va ser el CH_3F , per part de Dumas i Peligot l'any 1835, escalfant $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ en presència de KF .⁵⁶ Frémy seguint el mateix mètode va sintetitzar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ l'any 1854.⁵⁷

Els primers intents de fluoració directa (usant fluor gasós) els van dur a terme Moissan i col·laboradors tan bon punt van aïllar el fluor. Van sotmetre diferents substrats orgànics (metà, etè, cloroform, etanol, benzè i piridina entre d'altres) al gas, sense èxit.⁵⁸ Molts dels experiments van acabar en violentes explosions, fins i tot treballant a temperatures criogèniques (nitrogen líquid). Aquests resultats van aturar la recerca de la formació d'enllaços C-F per aquesta via durant dècades.

Swarts va contribuir molt significativament a la formació d'organofluorats, aprofundint i expandint la metodologia d'intercanvi d'halogen (*halox*) (veure secció 1.3.1), publicada per Borodin l'any 1862.⁵⁹ Aquesta metodologia va permetre la preparació de clorofluorocarburs (CFCs), obrint la porta al seu ús com a refrigerants industrials, sota la marca Freons[®] (DuPont), durant la dècada de 1930.⁶⁰ Alguns exemples en són el CFCl_3 (CFC-11), el CF_2Cl_2 (CFC-12) o el $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ (CFC-113). També va permetre la preparació de bromofluorocarburs (Halons[®]), usats en la lluita contra incendis.

Bockemüller va reprendre la recerca sobre la fluoració directa, tant des del punt de vista teòric⁶¹ com des del punt de vista pràctic, també a la dècada de 1930. Va publicar que la fluoració directa té dos inconvenients termodinàmics i els va atribuir els fracassos previs de

⁵⁴ Jaccaud, M.; Faron, R.; Devilliers, D.; Romano, R. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fluorine*; WILEY-VCH, 2005.

⁵⁵ Rabinowitch, I. M. *Can Med Assoc J.* **1945**, 52, 345.

⁵⁶ Banks, R. E.; Tatlow, J. C. *J. Fluorine Chem.* **1987**, 35, 3.

⁵⁷ Banks, R. E.; Sharp, D. Q. A.; Tatlow, J. C. *Fluorine: The First Hundred Years (1886-1986)*; Elsevier, 1986.

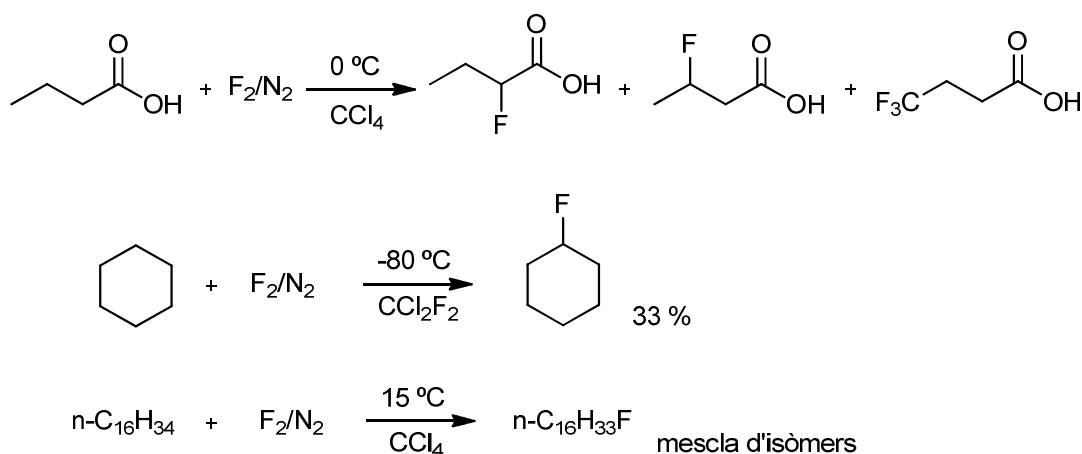
⁵⁸ Moissan, H. *Le fluor et ses composés*; G. Steinheil ed., 1900.

⁵⁹ Okazoe, T. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2009**, 85, 276.

⁶⁰ Midgley, T.; Henne, A. L. *Ind. Eng. Chem.* **1930**, 22, 542.

⁶¹ Kirsch, P. *Modern fluoroorganic chemistry*; WILEY-VCH, 2004.

Moissan. El primer, l'energia alliberada en la formació d'un enllaç C-F és d'unes 116 kcal·mol⁻¹, força superior a l'energia necessària per a dissociar un enllaç C-C (83 kcal·mol⁻¹) o un enllaç C-H (99 kcal·mol⁻¹). El segon, la facilitat amb que la molècula de F₂ experimenta trencament homolític (37 kcal·mol⁻¹), generant una gran quantitat de radicals que descontrolen la reacció. Tanmateix, Bockemüller i col·laboradors van aconseguir algunes fluoracions directes més o menys definides, diluint el F₂ en gasos inerts com el N₂ o el CO₂. Pel que fa al substrat orgànic, aquest es va dissoldre en dissolvents inerts freds, com el CCl₄ o el CCl₂F₂ (**Esquema 25**).⁶²



Esquema 25 Alguns exemples de productes obtinguts per Bockemüller i col·laboradors.

El mètode de Bockemüller, i les investigacions posteriors de Bigelow, aconseguiren controlar la reacció directa amb F₂ però no obtenir un producte únic, així com tampoc perfluorocarburs (PFCs).

La primera perfluoració directa, ben definida i caracteritzada, la van dur a terme Simons i Block l'any 1937. El seu mètode consistia en fer passar F₂ sobre grafit impregnat amb quantitats catalítiques de clorur de mercuri, obtenint una mescla controlable i reproduïble de perfluorocarburs que contenia: CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂ i C₆F₁₄. Els components de la mescla es podien separar fàcilment per destil·lació.⁶³

L'any 1938, i de forma accidental, Plunkett (DuPont) va preparar el primer polímer altament fluorat, el politetrafluoroetilè (PTFE). La seva intenció era sintetitzar un nou CFC a partir del tetrafluoroetilè (TFE), un gas que mantenia en una bombona d'acer refrigerada amb CO₂ sòlid. La bombona va experimentar un gran descens de la pressió però va conservar la massa, en obrir la bombona va trobar un sòlid blanc d'aspecte cerós que, després de les anàlisis corresponents, va identificar com el producte PTFE. El ferro havia catalitzat la

⁶² Bigelow, L. A. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 51.

⁶³ Simons, J. H.; Block, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1407.

Protocol de Montreal l'any 1987, i va ser ratificada l'any 1990 a Londres. Els CFCs es van substituir majoritàriament per hidroclorofluorocarburs (HCFCs), PFCs o butà (propel·lent), tots ells innocus per la capa d'ozó, però amb gran poder d'efecte hivernacle. Investigacions recents han demostrat que a banda dels CFCs, els raigs còsmics també interactuen amb l'ozó, destruint-lo.⁶⁵

Gràcies a la contribució de molts científics avui en dia disposem d'una àmplia gamma de compostos fluorats, altament fluorats, PFCs, CFCs i també de HCFCs. Compostos que faciliten el desenvolupament industrial, científic, tècnic i la vida quotidiana.

1.2. Característiques dels compostos altament fluorats

Les propietats dels compostos canvien de forma significativa en anar introduint àtoms de fluor. El grau de substitució, generalment d'àtoms d'hidrogen, sol ser directament proporcional a la magnitud del canvi en les propietats, més evident en compostos alifàtics que en compostos aromàtics. Quan s'assoleix un grau de substitució elevat, tant les propietats físiques, químiques, així com la reactivitat, no es corresponen en absolut amb les de l'anàleg hidrocarbonat.

1.2.1. Característiques físiques

El factor que regeix, en gran mesura, les propietats físiques d'aquests compostos és la baixíssima polaritzabilitat de l'àtom de fluor (conseqüència directa de la seva alta electronegativitat i petita mida). Si es pren en consideració la gran diferència d'electronegativitat entre el carboni i el fluor ($\Delta\chi = |2.55-3.98| = 1.43$)⁶⁶ resulta fàcil veure que l'enllaç C-F està fortament polaritzat. Concretament un enllaç C-F típic té un valor de moment dipolar aproximat d'1.40 D. Per tant, la presència d'enllaços C-F en una molècula fa augmentar-ne la polaritat, sí, però fins a un cert punt. Quan hi ha molts enllaços C-F els moments dipolars individuals es contraresten, resultant en una molècula molt apolar. Aquest fenomen afecta severament el valor de l'entalpia de vaporització (ΔH_v), la constant dielèctrica (ϵ) i en menor mesura, el punt d'ebullició. Un exemple quantitatiu n'és el mostrat a la **Figura 9**, on s'observa que els valors de ΔH_v i de ϵ són molt similars tant pel compost hidrocarbonat (*n*-hexà), com pel compost perfluorat (*n*-perfluorohexà). Contràriament, els

⁶⁵ Lu, Q.-B. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 118501.

⁶⁶Segons l'escala de Pauling.

valors corresponents al compost parcialment substituït són molt més alts, evidenciant així un fort moment dipolar.

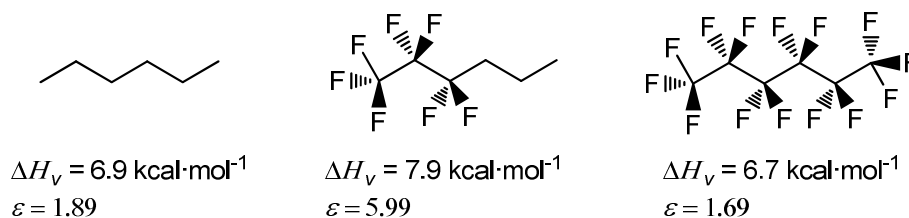


Figura 9 Dades referents a tres compostos alifàtics de sis carbonis.⁶¹

Com ja permet entreveure el valor de ΔH_v , les forces intermoleculares són molt baixes per aquestes substàncies. Els responsables d'aquesta baixa cohesió molecular són: d'una banda, l'inexistent moment dipolar (com ja hem comentat), i de l'altra, l'elevada rigidesa de les cadenes perfluorades (veure **1.2.2**). Aquesta manca d'interacció es manifesta de forma dramàtica sobre:

- El punt d'ebullició
- La solubilitat
- La tensió superficial

La comparació entre el punt d'ebullició del *n*-hexà (69 °C, Mw = 86.18) i el del *n*-perfluorohexà (57 °C, Mw = 338.04), denota un descens de 12 °C pel compost fluorat, tot i tenir una massa molecular 4 vegades superior.

La solubilitat dels compostos altament fluorats en la majoria de dissolvents és molt baixa, com també ho és la capacitat dissolvent de compostos com, per exemple, els perfluoroalcans. Cal fer menció que aquesta solubilitat, tant com a solut com com a dissolvent, es veu fortament modulada per la temperatura, adoptant sovint comportament termomòrfic.

Els perfluoroalcans líquids, com a conseqüència de la baixa cohesió en conjunció amb l'elevada rigidesa de les cadenes, exhibeixen una geometria amb gran nombre de cavitats. No és d'estranyar que multitud de gasos siguin altament solubles en aquests dissolvents. El cas més rellevant és el de l'oxigen, motiu pel qual s'han emprat mesclades d'aquests compostos com a sang artificial. Algunes d'elles han estat posades a prova en assajos clínics *in vivo* amb resultats prometedors, per aplicacions mèdiques tant civils com militars.^{67, 68}

⁶⁷ Lowe, K. C. *Blood Rev.* **1999**, *13*, 171.

Per últim, la tensió superficial experimenta un descens extrem, fins a situar-se com una de les més baixes d'entre tots els líquids orgànics, dotant-los de capacitat per mullar qualsevol substància (interaccionen més fortament amb les superfícies que amb ells mateixos). Per exemplificar-ho: la tensió superficial (γ^{25} ; $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$) del *n*-hexà és de 17.9 mentre que la del *n*-perfluorohexà és de només 11.4. Els sòlids tenen també una energia superficial excepcionalment baixa, el PTFE té una valor d'energia superficial (γ_c ; $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$) de 18.5, molt baix en comparació amb les 31 del polietilè.⁶¹ Això significa, *grosso modo*, que energèticament no és favorable estar en contacte amb superfícies fluorades, essent l'explicació als seus baixíssims coeficients de fricció i a la seva extrema oleo- i hidrofòbia.

1.2.2. Característiques químiques

La propietat química diferencial dels compostos altament fluorats és l'elevadíssima estabilitat química de l'enllaç C-F. Aquesta estabilitat es deu, en gran mesura, a l'excel·lent solapament entre els orbitals 2s i 2p del fluor amb els corresponents orbitals del carboni.

A la **Figura 10** pot observar-se com l'enllaç C-F és l'únic enllaç C-X més fort que l'enllaç C-H.

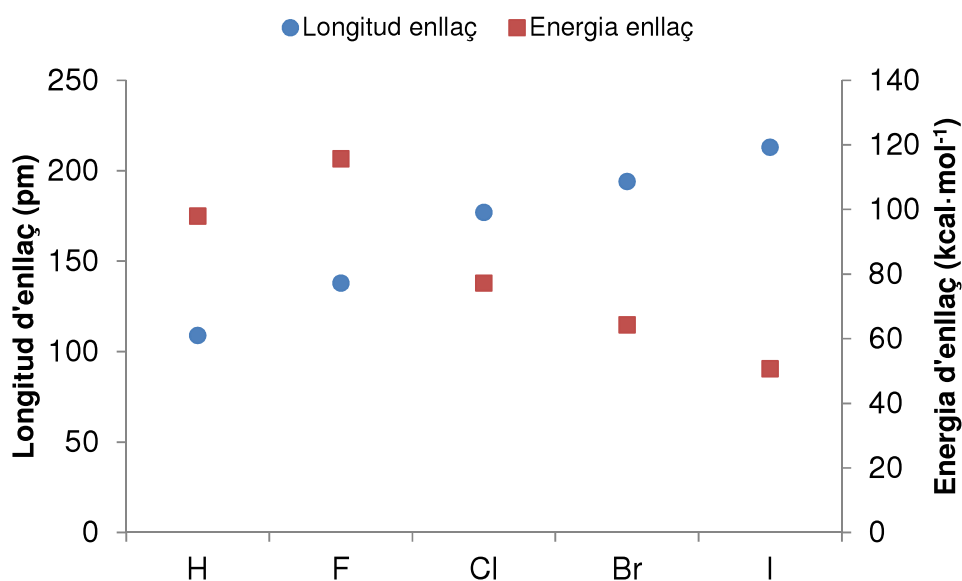


Figura 10 Representació gràfica de la longitud i de l'energia d'enllaç per a diferents elements units a carboni sp^3 , segons les dades disponibles.⁶¹

⁶⁸ Riess, J. G.; Le Blanc, M. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2383.

Aquesta energia d'enllaç tan elevada fa que sigui termodinàmicament més favorable trencar un enllaç C-H o C-C que un enllaç C-F.

També és destacable el fet que l'augment de la distància d'enllaç en relació amb l'augment del radi de Van der Waals, és substancialment menor pel fluor que pels altres halògens. És per això que la proximitat entre els dos fluors en les posicions relatives 1,3 implica un augment de la congestió estèrica sobre el carboni (**Figura 11**).⁶⁹ L'efecte mencionat és especialment significatiu per a molècules amb un gran nombre d'enllaços C-F; aquest "escut estèric" blinda els àtom de carboni envers l'atac de nucleòfils.

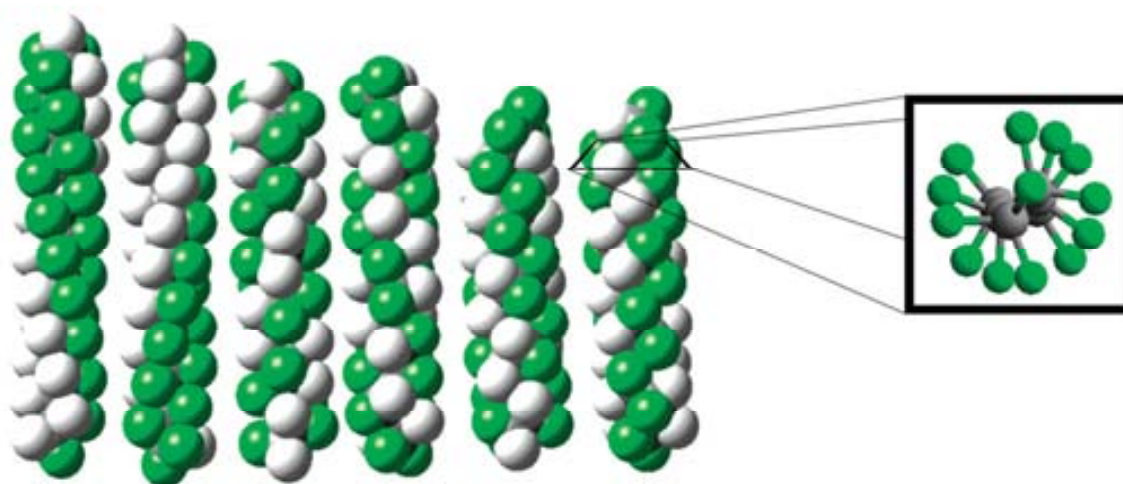


Figura 11 Conformacions calculades pel $C_{20}F_{34}$ (esquerra) i secció transversal (dreta).

Conseqüentment, són necessàries condicions molt agressives per a descompondre aquestes substàncies. Pels PFCs s'ha documentat que l'eliminació d'un àtom de fluor, per part d'un àcid de Lewis fort a alta temperatura, en facilita la descomposició. Així com també la reducció amb metalls alcalins o ferro, a temperatures d'entre 400 i 500 °C.

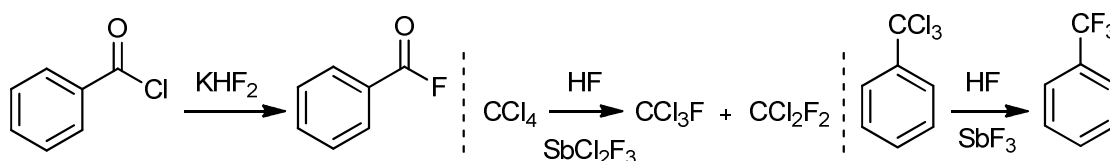
1.3. Obtenció de compostos organofluorats

A continuació es detallen els mètodes que tenen (o han tingut) una major rellevància a escala industrial, i que han contribuït notablement al naixement, al creixement i a la consolidació de la química dels compostos organofluorats.

⁶⁹ Goddard III, W. A.; Ross, R. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331.

1.3.1. Mètode *halax* (per intercanvi d'halogen)

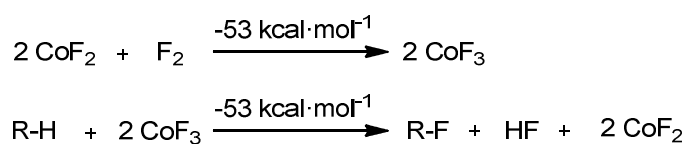
Aquesta metodologia consisteix en l'intercanvi d'halogen (generalment Cl) usant KHF_2 , SbF_3 o HF com a fonts de fluor. És útil per a la fluoració de molts compostos, tant alifàtics com aromàtics, ja sigui introduint un àtom de fluor o diversos. Tot i que alguns compostos poden fluorar-se sense catalitzador, la majoria requereixen la presència d'halurs d'antimoni (III) o (V).⁷⁰ Aquesta metodologia segueix representant, en l'actualitat, un dels mètodes més generals i emprats per a la síntesi industrial de clorofluorocarburs (CFCs) (**Esquema 27**).



Esquema 27 Tres exemples de síntesi de fluorocarburs pel mètode d'intercanvi d'halurs.

1.3.2. Mètode del fluorur metàl·lic (Flutec[®])

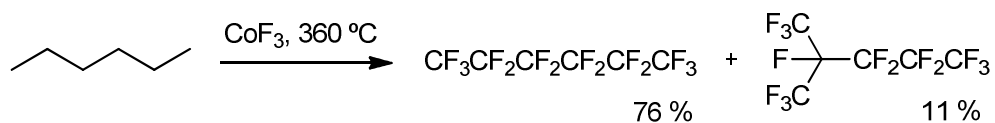
El mètode del fluorur metàl·lic, també anomenat procés del trifluorur de cobalt (comercialitzat com procés Flutec[®]), es basa en dividir la reacció de fluoració amb F_2 en dues etapes menys exotèrmiques que la fluoració directa. En el primer pas, el CoF_2 s'oxida amb F_2 fins a CoF_3 , a 350 °C. Durant el segon pas, el substrat orgànic és fluorat pel CoF_3 , a menor temperatura. El CoF_2 resultat de la fluoració del substrat orgànic es regenera a CoF_3 al següent cicle, tal com s'indica a l'**Esquema 28**.⁶¹



Esquema 28 Fluoració de compostos a través del mètode del trifluorur de cobalt.

Aquest mètode permet preparar de forma majoritària productes perfluorats, a més, és compatible amb una àmplia gamma de substrats.

⁷⁰ Siegemund, G.; Schwertfeger, W.; Feiring, A.; Smart, B.; Behr, F.; Vogel, H.; McKusick, B. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; WILEY-VCH, 2005.



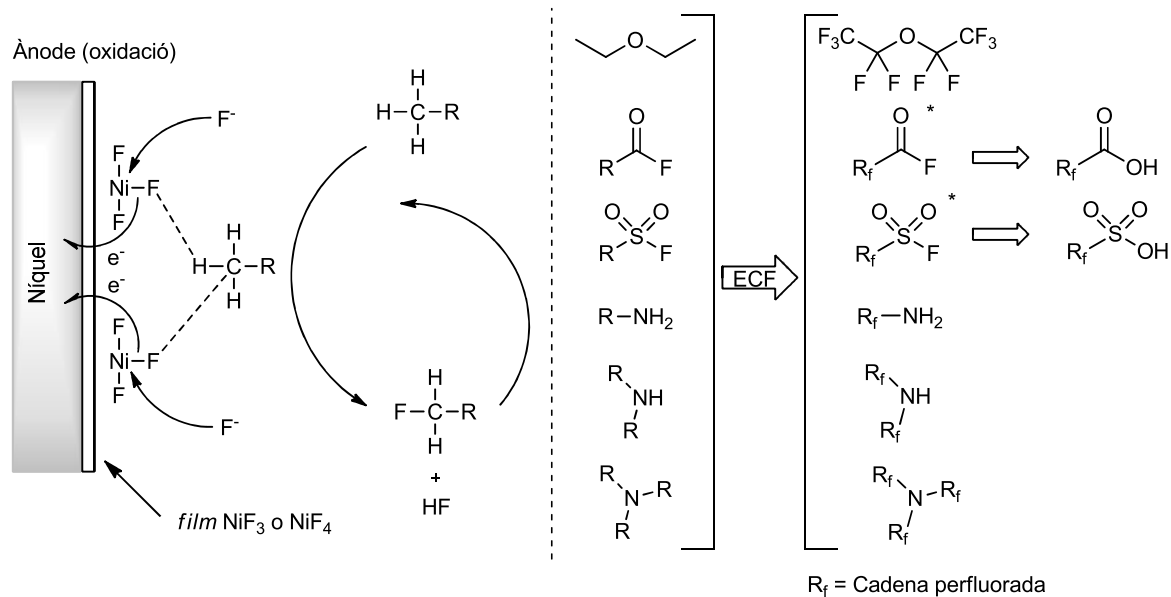
Esquema 29 Síntesi de perfluorohexà pel mètode del CoF_3 .

1.3.3. Fluoració electroquímica (ECF)

Simons i col·laboradors van desenvolupar el mètode de fluoració electroquímica, que també produeix compostos perfluorats. Consisteix en l'electròlisi (4.5-6 V) de solucions de compostos orgànics en HF anhidre a baixa temperatura (0 °C). No implica la formació de F_2 ja que la fluoració té lloc a l'ànode (Ni) de forma radicalària (**Esquema 30**).⁷¹ El mecanisme no és totalment conegut però la majoria de propostes coincideixen en les següents tres premisses:

- La fluoració té lloc per etapes.
- La fluoració té lloc de forma radicalària a l'ànode.
- Es necessiten dues molècules de NiF_3 .

⁷¹ Sartori, P.; Ignatiev, N. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *87*, 157.



Esquema 30 Proposta simplificada del mecanisme de ECF (esquerra). Alguns dels substrats que poden ser fluorats per ECF, amb els corresponents productes (dreta). * Hidrolitzen fàcilment als corresponents àcids.

Cal remarcar que aquesta metodologia només permet la fluoració de compostos funcionalitzats (han de ser solubles en HF). Un tret anecdòtic és que no va ser desclassificada fins l'any 1949, atesa la seva importància en la consecució d'armament nuclear.

1.4. Aplicacions dels compostos altament fluorats

Les singulars propietats fisicoquímiques d'aquestes substàncies fan que tinguin camps d'aplicació molt diversos. Camps en el quals, sovint, senzillament no tenen competència. Els subapartats següents pretenen donar una visió global i representativa dels seus usos. No obstant, resulta impossible nombrar gran part de la seva aplicabilitat més específica i tècnica.

1.4.1. Materials i polímers

Els polímers són un dels camps on major aplicació tenen els compostos altament fluorats, va començar amb el descobriment del PTFE i d'ençà no ha parat d'evolucionar. El PTFE és un material extraordinari: es manté inalterat des de temperatures pròximes al zero absolut fins els 260 °C, és químicament inert, té coeficients de fricció molt baixos, és un excel·lent aïllant elèctric i se'n poden fer fibres. S'usa per a la fabricació i recobriment de material de laboratori, en l'aïllament de cables, com a recobriment antiadherent, en juntes, en pròtesis quirúrgiques, en reactors químics, en turbines i en la confecció de roba impermeable, per

posar-ne alguns exemples. El gran inconvenient és la seva alta cristal·linitat, factor que impossibilita el ser processat per extrusió i que encareix tota la seva manufactura. No obstant, la copolimerització amb un 5% de perfluoropropè fa disminuir-ne la cristal·linitat i facilita la manufactura per extrusió.



Figura 12 Diverses aplicacions del PTFE: envasos que no alteren el seu contingut, recobriments antiadherents i recobriments químicament inerts (d'esquerra a dreta).

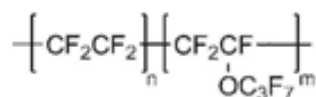
Altres polímers altament fluorats rellevants són el policlorotrifluoroetilè (PCTFE) i el polifluorur de vinilidè (PVDF). El primer va ser inventat l'any 1941 com una alternativa extrusionable del PTFE (250-300 °C), mentre que el segon presenta propietats piezoelèctriques i una alta resistència a la radiació UV.

1.4.2. Refrigerants i lubricants

El camps dels refrigerants i lubricants constitueix, juntament amb els polímers, l'altre gran camp d'aplicació dels compostos altament fluorats.

Molts CFCs (d'ús restringit), PFCs i HCFCs tenen propietats termodinàmiques ideals per ser usats com a refrigerants. A més, són químicament inerts, no inflamables, no conductors de l'electricitat, no perjudiquen el medi ambient (a excepció dels CFCs) i innocus (o poc tòxics). És per això que existeixen centenars de formulacions (compostos purs o mescles) que s'usen en refrigeració industrial, domèstica i en automoció. Alguns exemples en serien el CFC-13 (CClF₃), prohibit, i l'HFC-134a (CF₃CH₂F).

Alguns oligòmers, com els polièters perfluorats (PFA) (**Esquema 33**), conserven certes propietats dels perfluoroalcans com ara la baixa energia superficial i els coeficients de fricció reduïts que els fan ideals com a lubricants. Si a aquestes propietats hi sumem que tenen pressions de vapor baixíssimes, són químicament



Esquema 31 Exemple d'un polièter (PFA).

inerts, molt resistents a l'estrès tèrmic i immiscibles amb la majoria de dissolvents orgànics, es converteixen en una solució molt atractiva a la fricció. L'únic inconvenient és el seu elevat preu, tot i que sovint és compensat per les prestacions que ofereixen.

1.4.3. Propel·lents i escumants

Alguns dels compostos usats com a refrigerants també han demostrat ser molt útils com a propel·lents en esprais, ja que tenen una baixa toxicitat i inflamabilitat.

A més, si s'usen com a dissolvent en una reacció de polimerització creen, en evaporar-se, petites i molt nombroses cavitats en el si del polímer. Aquestes cavitats converteixen el polímer en una escuma sòlida tèrmicament molt aïllant, com el poliestirè expandit o l'escuma de poliuretà (**Figura 13**).



Figura 13 Esprai (esquerra), got de poliestirè expandit (centre) i escuma de poliuretà (dreta).

1.4.4. Agents antiincendis

Els bromofluorocarburs i els bromoclorofluorocarburs, també anomenats Halons[®], són utilitzats com agents d'extinció d'incendis. La seva eficàcia es deu a la combinació de la seva baixa tensió superficial, que en facilita la dispersió, amb la baixa energia d'enllaç C-Br (64 kcal·mol⁻¹). L'energia alliberada per la combustió trenca homolíticament els enllaços C-Br, absorbint una gran quantitat d'energia. Addicionalment, el film de bromofluorocarboni sufoca les flames. Un cop extingit l'incendi no deixa residus ni fa malbé els aparells electrònics, ja que no condueixen l'electricitat. Són especialment eficients en l'extinció d'incendis provocats per líquids combustibles (classe B). Un bon exemple n'és l'Halon 1211, el CBrClF₂.



Figura 14 Extintor de mà (esquerra) i sistema d'extinció d'incendis a bord d'un vaixell (dreta), ambdós usen tecnologia Halon®.

Com que es tracta d'una família de compostos perjudicials per la capa d'ozó, la seva producció està prohibida,⁷² malgrat que es consideren els millors agents antiincendis existents. No obstant, la prohibició no recau sobre l'ús dels Halons® reciclats. Actualment els sectors on estan més estesos són l'automoció i l'aviació, tant civil com militar.

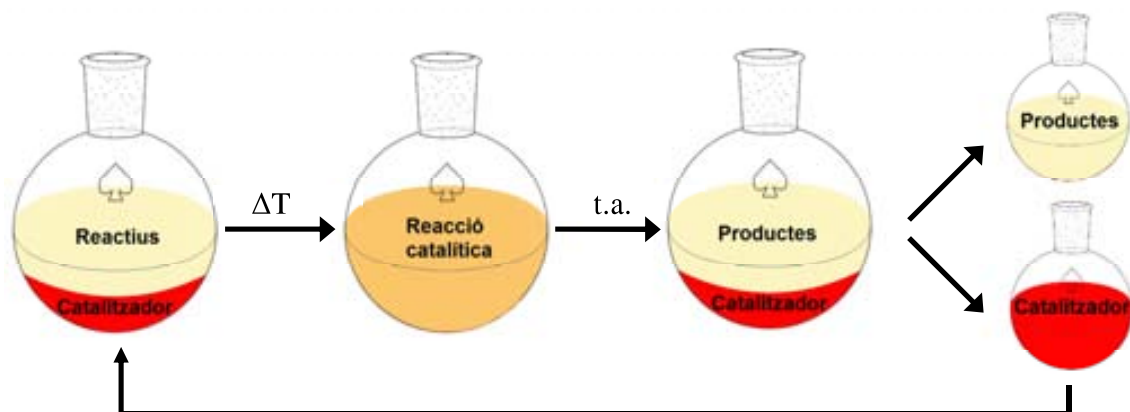
1.4.5. Catàlisi bifàsica

La necessitat de recuperar i reutilitzar els valuosos catalitzadors metàl·lics emprats en la catàlisi homogènia neix de forma paral·lela al seu desenvolupament. S'han elaborat diferents estratègies per aconseguir tan preuat objectiu, la catàlisi bifàsica fluorada n'és una que aprofita la solubilitat diferencial dels compostos organofluorats i les seves propietats termomòrfiques.⁷³

La idea bàsica consisteix en usar un catalitzador que sigui soluble només en la fase fluorada, i uns reactius/productes que només ho siguin en l'orgànica. En elevar la temperatura les dues fases es converteixen en una de sola i la reacció té lloc. En refredar la mescla els dissolvents es tornen a separar en dues fases, aleshores és quan es recuperen tant la fase orgànica per extreure'n els productes, com la fase fluorada per reciclar-la, juntament amb el catalitzador (**Esquema 32**).

⁷² a) *Protocol de Montreal*, 1987. b) *Clean Air Act*, 1963 (EUA).

⁷³ Cavazzini, M.; Montanari, F.; Pozzi, G.: Quici, S. *J. Fluorine Chem.* 1998, 94, 183.



Esquema 32 Representació de la catàlisi bifàsica fluorada.

Des que va ser plantejada per Horváth i Rábai,⁷⁴ moltes reaccions s'han assajat amb èxit en fase fluorada: hidroformilacions, epoxidacions, oxidacions, acoblaments creuats, addicions conjugades, metàtesis...⁷⁵

1.5. Antecedents en el grup

L'interès generat pels compostos altament fluorats va començar a materialitzar-se amb la consecució de les primeres perfluoroalquilacions, per evolucionar cap a camps tan diversos com la catàlisi bifàsica fluorada, l'estabilització de nanopartícules, cristalls líquids, els aerogels o els colorants multifuncionals.

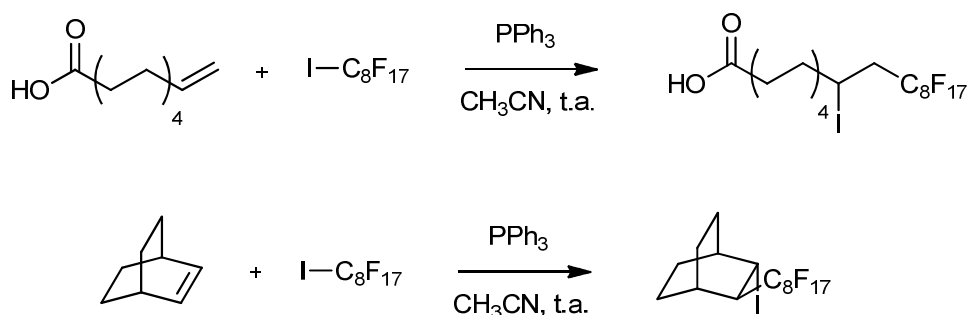
1.5.1. Perfluoroalquilació directa

Maria Lumbierres, en la seva tesi, va realitzar estudis sobre l'addició d'halurs de perfluoroalcans a olefines catalitzada per trifenilfosfina (**Esquema 33**).⁷⁶

⁷⁴ Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science* **1994**, 266, 72.

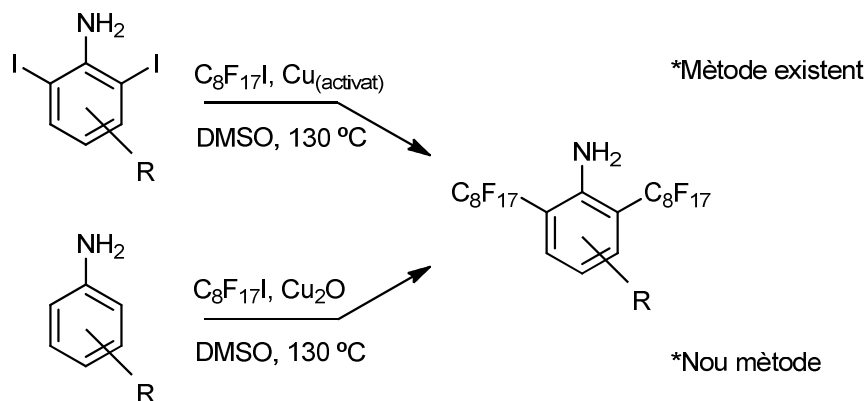
⁷⁵ Shimizu, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 214.

⁷⁶ Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4061.



Esquema 33 Addició catalitzada per fosfines de iodurs de perfluoroalquil a diferents olefines.

En una línia similar, Sílvia Villarroya va desenvolupar un nou mètode de perfluoroalquilació directa d'anilines. Aquest nou mètode reemplaça la utilització de coure activat⁷⁷ per òxid de coure (I) com a catalitzador, però el més rellevant és que aconseguix l'alquilació en *orto* i *para* sense necessitat d'usar haloderivats de l'anilina.⁷⁸



Esquema 34 Comparació entre els mètode existent de Mc Loughlin i Thrower (dalt) i el nou mètode desenvolupat per Villarroya (baix).

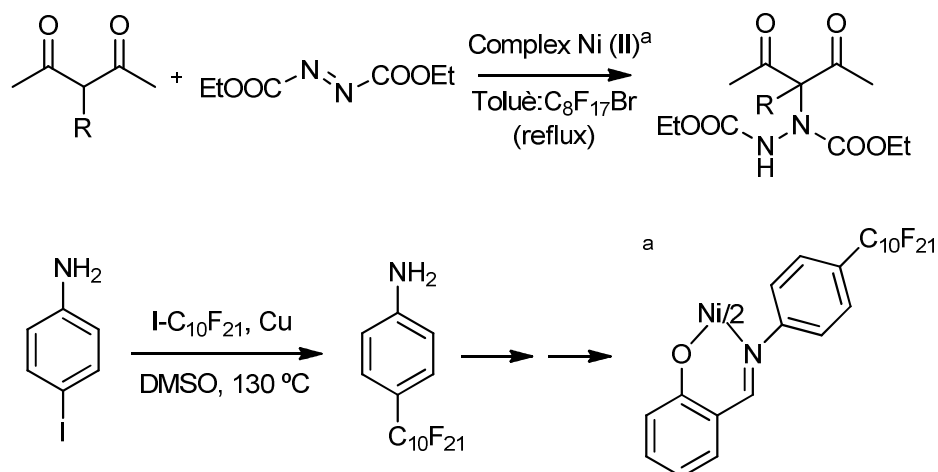
1.5.2. Catàlisi bifàsica fluorada

La preparació d'un catalitzador de Ni (II) altament fluorat per part de Míriam Meseguer,⁷⁹ va suposar l'entrada del grup al terreny de la catàlisi bifàsica fluorada. La reacció, tal com pot veure's a l'**Esquema 35**, consisteix en l'addició catalítica de diverses β -dicetones sobre azodicarboxilats (acceptors tipus Michael).

⁷⁷ McLoughlin, V. C. R.; Thrower, J. *Tetrahedron* **1969**, 25, 5921.

⁷⁸ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Synlett* **1999**, 12, 1996.

⁷⁹ Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4093.



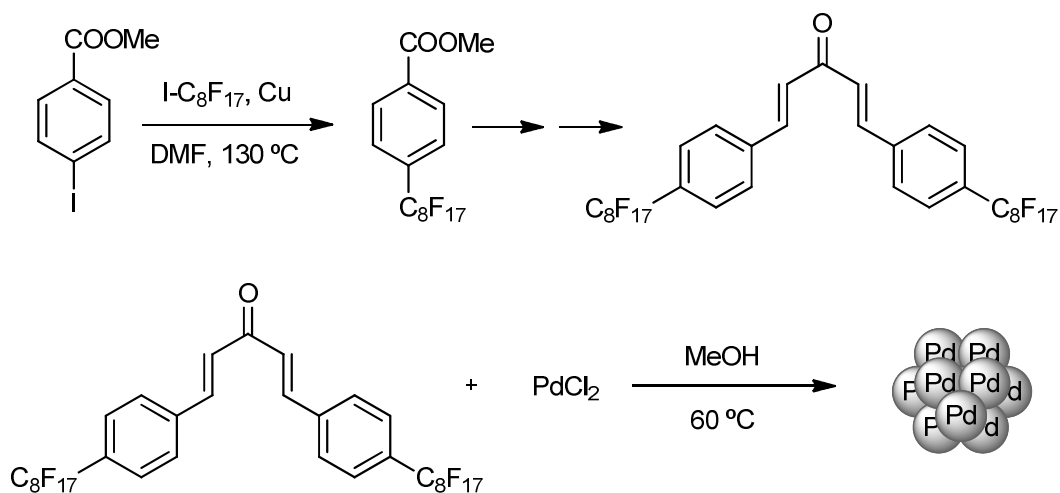
Esquema 35 Addicions conjugades sobre l'azodicarboxilat d'etil en un sistema bifàsic (dalt). Síntesi del complex de níquel altament fluorat mitjançant un acoblament tipus Ullmann (baix).

El medi escollit per a dur a terme la reacció va ser una mescla toluè:1-bromoperfluorooctà en relació 1:1. Aquesta mescla és immiscible a temperatura ambient però miscible a 70-80 °C, motiu pel qual la reacció es realitza a reflux. Un cop acabada la reacció i assolida la temperatura ambient, les dues fases es separen. És aleshores quan la presència de la cadena altament fluorada dels lligands del complex de Ni juga el seu paper fonamental, fent que el catalitzador quedi retintut a la fase fluorada, la qual, amb catalitzador inclòs, es recicla per a la següent reacció.

1.5.3. Estabilització NPs metàl·liques

Paral·lelament a l'estudi de la catàlisi bifàsica fluorada, Silvia Villarroya va preparar nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per un derivat altament fluorat de la dibenzilidenacetona.⁸⁰ Aquesta estabilització va descobrir-se arran de l'aparició fortuïta de NPs de Pd, en un intent de preparar un catalitzador altament fluorat per a ser aplicat en catàlisi bifàsica (**Esquema 36**).

⁸⁰ a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4524. b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S. *Chem. Commun.* **2002**, 60.

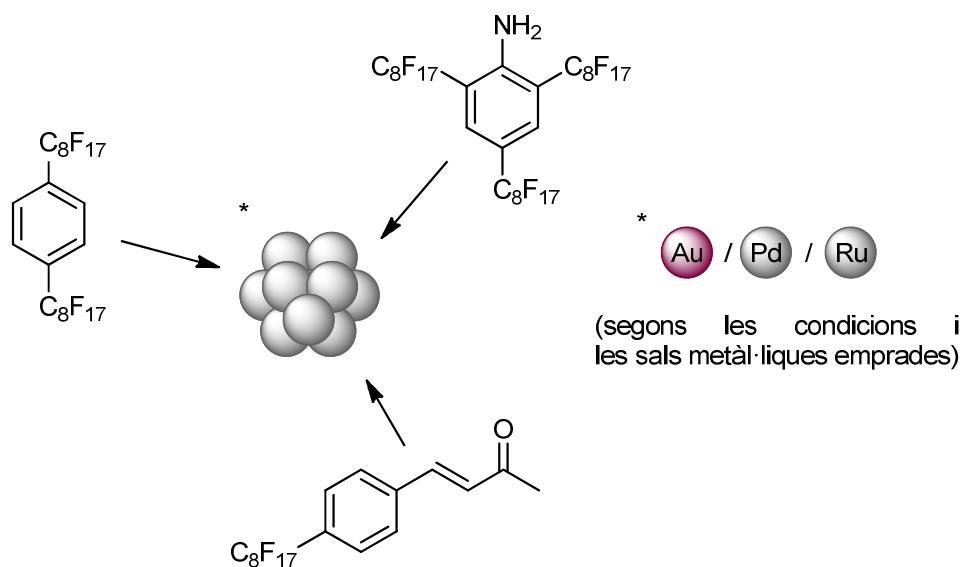


Esquema 36 Preparació del derivat altament fluorat de la dba, per acoblament entre el 4-iodobenzoat de metil i el iodur de perfluorooctil catalitzat per Cu (dalt). Formació de nanopartícules de pal·ladi per reducció del Pd (II) amb metanol i estabilització amb el derivat altament fluorat de la dibenzilidenacetona (baix).

Aquestes nanopartícules van ser emprades amb èxit en la catàlisi d'acoblaments tipus Heck i tipus Sonogashira.

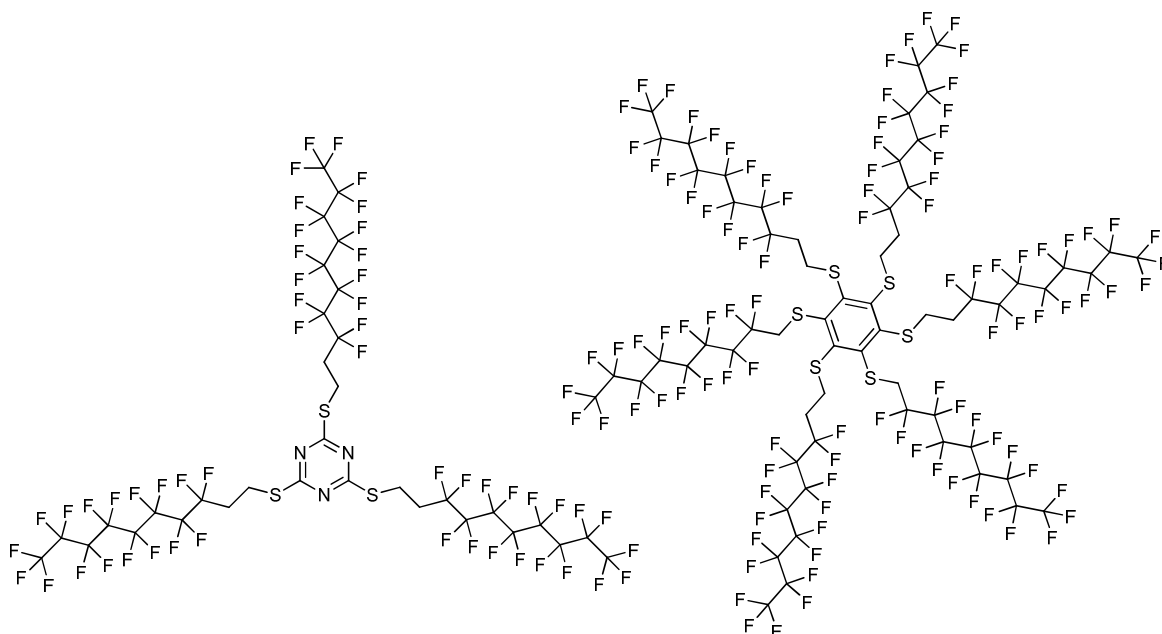
Mar Tristany i James Courmarcel prepararen nanopartícules de pal·ladi, platí, or i ruteni també amb estabilitzants altament fluorats,⁸¹ tal i com es mostra a l'**Esquema 37**. També varen avaluar la influència que tenia sobre la formació d'aquestes nanopartícules elements com el dissolvent, la relació molar dels reactius, el temps de reacció...

⁸¹ Tristany, M.; Courmarcel, J.; Dieudonné, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Rimola, M.; Sodupe, S.; Villarroja, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 716.



Esquema 37 Preparació de nanopartícules metàl·liques de pal·ladi, or, platí i ruteni estabilitzades per compostos altament fluorats.

Posteriorment, Sandra Niembro, va preparar nanopartícules de pal·ladi utilitzant derivats aromàtics i heteroaromàtics altament fluorats preparats per S_NAr sobre clorur de cianuril o hexaclorobenzè amb un tiol altament fluorat. (**Esquema 38**).⁸²

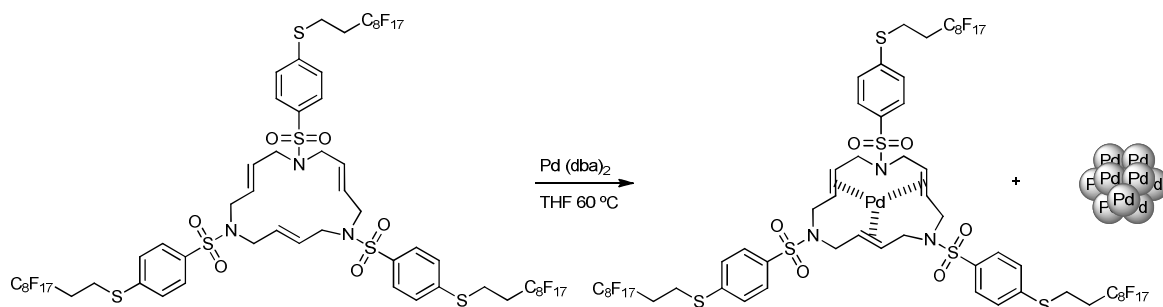


Esquema 38 Sulfurs aromàtics altament fluorats usats com estabilitzadors de nanopartícules.

⁸² Niembro, S.; Vallibera, A.; Moreno-Mañas, M. *New J. Chem.* **2008**, 32, 94.

Aquestes nanopartícules van emprar-se amb èxit com a catalitzadors d'acoblament creuats de Heck (catàlisi bifàsica fluorada), Suzuki i Sonogashira. També es van aconseguir immobilitzar en una matriu de sílice fluorada, mostrant-se novament actives en la catàlisi d'acoblaments creuats, podent-se reciclar.⁸³

Finalment, Roger Soler va preparar macrocicles nitrogenats triolefínics altament fluorats capaços d'estabilitzar nanopartícules metàl·liques (**Esquema 39**)⁸⁴, per S_NAr sobre el precursor aromàtic fluorat. Aquests macrocicles, a més, són actius en el camps dels cristalls líquids (**Esquema 40**).⁸⁵



Esquema 39 Formació de nanopartícules de pal·ladi estabilitzades amb macrocicles nitrogenats.

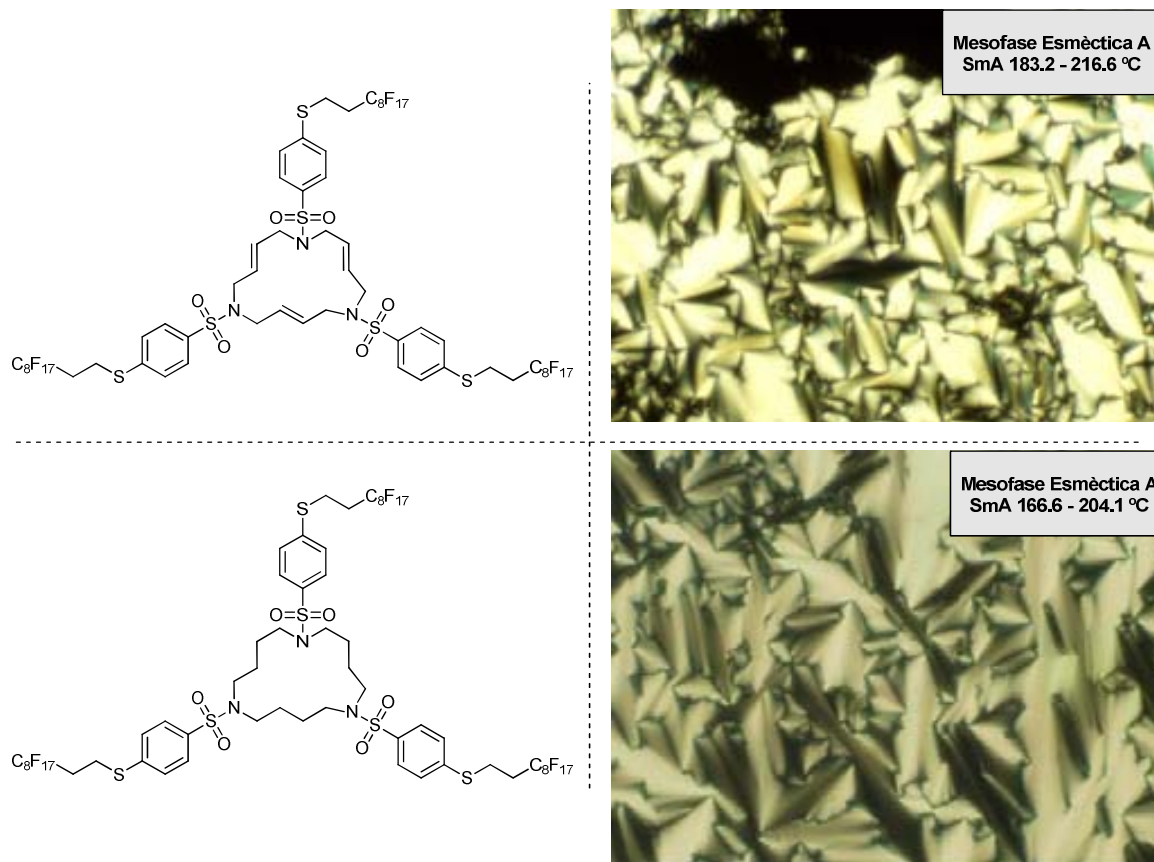
Es creu que un dels motius que afavoreix la formació de mesofases en aquests compostos és la rigidesa del propi macrocicle i l'efecte fluorofòbic, que obliga a les molècules a ordenar-se en zones fluorades i no fluorades.⁸⁶

⁸³ Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.; Pleixats, R.; Prastaro, A.; Sebastián, R. M.; Soler, R.; Tristany, M.; Vallribera, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 561.

⁸⁴ Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584.

⁸⁵ Soler, R.; Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M.; Vera, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T. *Liquid Crystals* **2006**, *34*, 235.

⁸⁶ Guittard, F.; Geribaldi, S. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 363.



Esquema 40 Macrocicles nitrogenats altament fluorats i les micrografies corresponents a les seves mesofases observades al microscopi de llum polaritzada.

1.5.4. Aerogels

Els aerogels són uns materials que han despertat un gran interès els darrers. Els més comuns estan formats per matrius d'òxid de silici molt poroses, tenen densitats excepcionalment baixes i són uns aïllants tèrmics excel·lents.

Sandra Martínez va preparar aerogels amb cadenes perfluorades unides covalentment a la matriu de sílice.⁸⁷ Aquesta modificació va conferir propietats superhidrofòbiques a l'aerogel format, a més d'una gran resistència química (**Figura 15**).

⁸⁷ Roig, A.; Molins, E.; Rodríguez, E.; Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2316.

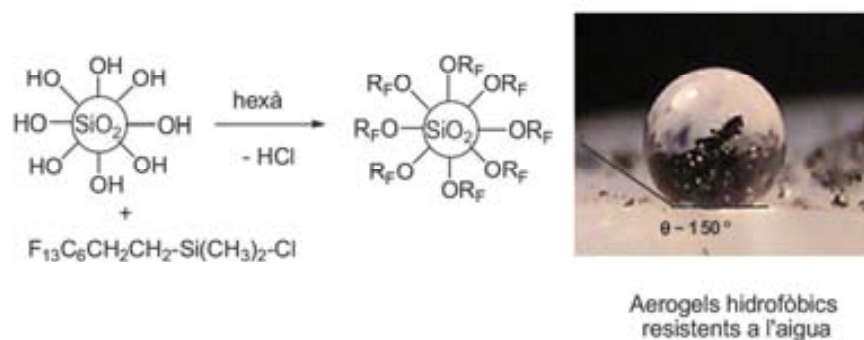


Figura 15 Preparació d'un aerogel de sílice altament fluorat i la micrografia d'una gota d'aigua dipositada sobre la seva superfície.

Com s'ha vist durant aquesta introducció, els compostos altament fluorats tenen gran interès industrial. En el nostre grup de recerca s'han utilitzat diferents metodologies per a introduir cadenes llargues perfluorades a molècules i materials mitjançant substitucions nucleòfiles o S_NAr. Es va pensar que la utilització de reaccions d'acoblament creuat podria representar una nova metodologia capaç de generar més compostos altament fluorats, tasca que no és senzilla. És per això, que en aquest segon capítol s'intentarà desenvolupar un mètode viable per a la preparació de nous compostos altament fluorats, adaptant la reacció de Matsuda-Heck a l'ús de sals de diazoni altament fluorades.

2. Objectius

Tenint en consideració els precedents del grup, l'interès per preparar nous compostos altament fluorats i els coneixements adquirits, es va plantejar, per aquest segon capítol, el següent repte:

Síntesi de nous compostos altament fluorats emprant la reacció de Matsuda-Heck, a partir de sals de diazoni altament fluorades. El projecte es va dividir en les següents etapes:

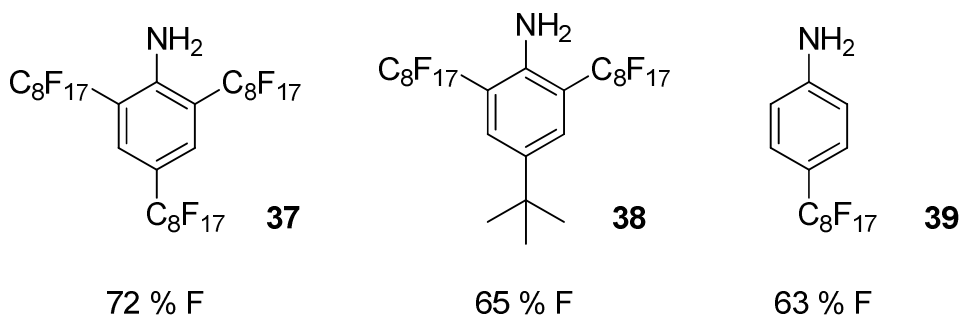
- Preparació de sals de diazoni altament fluorades (% F \approx 60%) de forma senzilla, que puguin actuar com a substrats per a la reacció de Matsuda-Heck.
- Demostració que la reacció de Matsuda-Heck es pot dur a terme utilitzant sals de diazoni altament fluorades i optimitzant les condicions de reacció.
- Avaluació de la compatibilitat del nou mètode amb alguns que presentin diversos grups funcionals, possibilitant així la preparació d'una àmplia família de nous compostos altament fluorats.
- Realització d'un estudi mecanístic mitjançant l'espectrometria de masses d'electrosprai (ESI-MS), amb la finalitat d'observar possibles desviacions respecte el mecanisme preexistent acceptat.

3. Resultats i discussió

Per utilitzar la reacció de Matsuda-Heck en la preparació de compostos altament fluorats, es va decidir utilitzar sals de diazoni altament fluorades procedents de les corresponents anilines. Com que la metodologia era nova es van escollir tres anilines per a ser diazotitzades, a fi d'estudiar com afecta a la reactivitat la naturalesa de l'anilina. Una vegada diazotitzades les anilines es pretenia acoblar les sals de diazoni altament fluorades resultant amb diferents alquens. Roger Soler va desenvolupar una metodologia per a sintetitzar les sals de diazoni altament fluorades **40** i **41**, derivades de les anilines **37** i **38** i acoblar-les, en un procés *one-pot*, amb arens rics en electrons per a preparar azo compostos altament fluorats.

3.1. Estudi preliminar sobre la viabilitat del procés

Es va dur a terme un estudi preliminar, diazotitzant-se les anilines **37**, **38** i **39** (Esquema 41) i acoblant les sals de diazoni resultants amb diferents alquens.

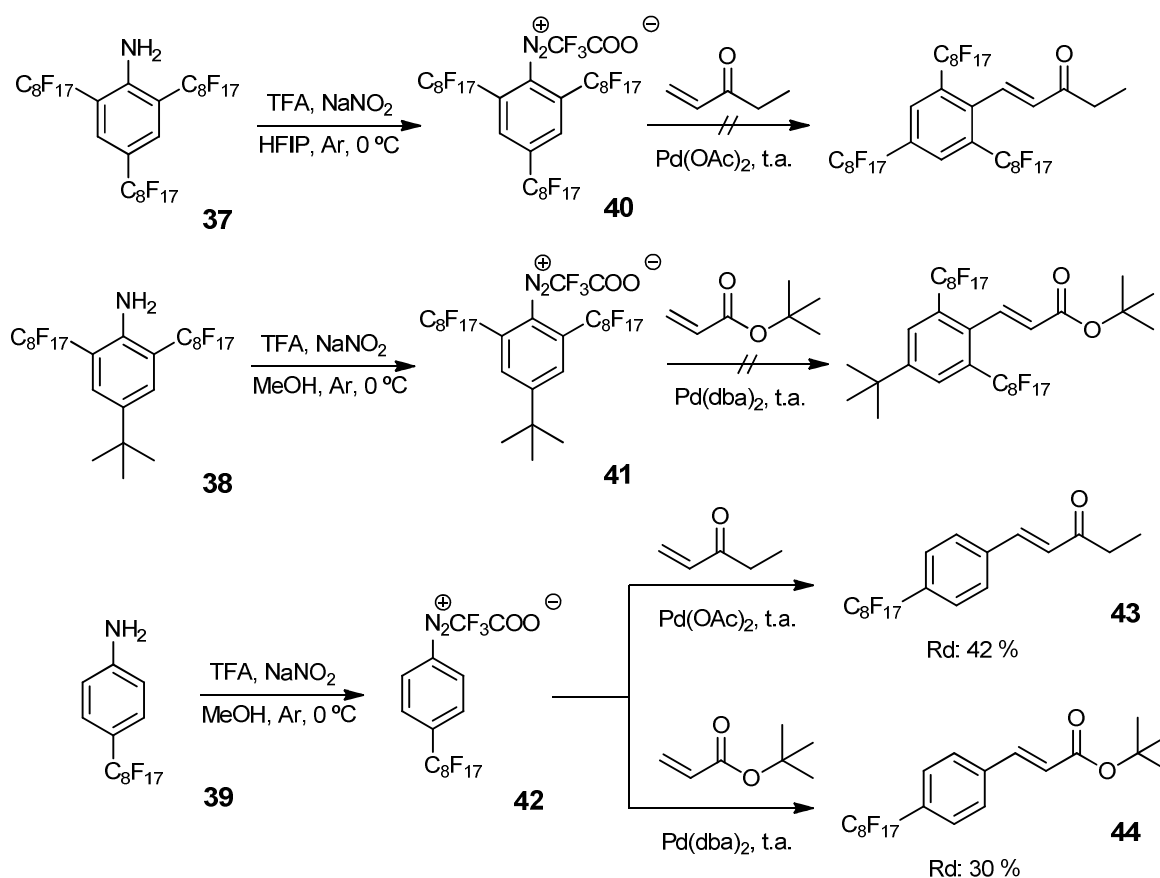


Esquema 41 Anilines altament fluorades escollides per a l'estudi i el seu contingut aproximat de fluor en pes.

Les anilines **37** i **38** es varen preparar seguint el mètode desenvolupat en el grup de recerca anteriorment,⁷⁸ mentre que l'anilina **39** és assequible comercialment.

Per a la síntesi de **37** i **38** es parteix de l'anilina i es tracta amb Cu_2O , un excés de iodur de perfluorooctil, un dissolvent fortament coordinant (com el DMSO) i alta temperatura (130 °C) durant 48 h. L'acció del Cu_2O és la de catalitzar la reacció, tot i que s'usi en quantitats estequiomètriques. Si bé el mètode (desenvolupat pel nostre grup) és molt eficaç per a la perfluoroalquilació de les posicions *orto* i *para*, dóna lloc a un cru de reacció molt complex com a conseqüència de l'excés de Cu_2O i de iodur de perfluorooctil. L'elevada dificultat que presenta l'etapa de purificació és el motiu pel qual els rendiments obtinguts per les anilines **37** i **38** són moderats, 70 % i 41 % respectivament. Nogensmenys, si es té en compte la naturalesa pròpia de les anilines i l'alt grau de puresa amb el que s'obtenen, els rendiments obtinguts són molt satisfactoris.

Un cop obtingudes les anilines, el següent pas fou la seva diazotització i acoblament creuat, en un procés *one-pot*. La nul·la solubilitat en aigua de les tres anilines no permet que siguin diazotitzades pel mètode clàssic i més estès (NaNO_2 i HCl o HBF_4 en medi aquós). Roger Soler va desenvolupar un mètode per a la diazotització de l'anilina **37**, durant la seva tesi doctoral, basat en l'ús d'hexafluoroisopropanol (HFIP) com a dissolvent. Les anilines **38** i **39** es van diazotitzar en metanol. Es va escollir el trifluoroacetat com a contraió en detriment del tetrafluoroborat ja que l'àcid trifluoroacètic es pot obtenir en forma anhidre, evitant així la possible reacció de l'aigua amb la sal de diazoni formada. A l'Esquema 42 es detallen les reaccions de diazotització i acoblament dutes a terme.



Esquema 42 Estudi preliminar de la viabilitat de les anilines **37**, **38** i **39** com a substrats vàlids per a la reacció de Matsuda-Heck.

Com es pot observar, només la sal de diazoni derivada de l'anilina **39**, **42**, va donar lloc a productes d'acoblament. Els alquens **43** i **44** es van obtenir amb rendiments escassos, però tal i com es demostrarà més endavant, el motiu va ser la manca d'optimització del procés.

Pel que fa a les sals de diazoni derivades de les anilines **37** i **38**, **40** i **41**, no van donar lloc als productes d'acoblament corresponents per a la reacció de Matsuda-Heck en les condicions

assajades. La possibilitat que la diazotització d'aquestes anilines no hagués estat satisfactòria, es va refutar addicionant una dissolució de fenòxid sòdic. Ràpidament es va observar una intensa coloració taronja, prova que s'havia format el colorant azo corresponent, aquesta reacció d'acoblament diazoic serà àmpliament explicada més endavant, al capítol de colorants azoics.

Una possible explicació d'aquesta manca de reactivitat pot ser el gran impediment estèric en les posicions *orto*, tant de la sal de diazoni **40** com de la **41**. Aquesta congestió podria dificultar l'aproximació al/del metall, impeding que tingués lloc l'addició oxidant, tal i com s'havia observat per a sals de diazoni no fluorades al capítol 1.

Així doncs, les anilines **37** i **38** van ser descartades i l'estudi va focalitzar-se en l'anilina **39** i la seva sal de diazoni altament fluorada, **42**.

3.2. Síntesi i aïllament de la sal de diazoni altament fluorada 42

Els resultats obtinguts amb l'anilina **39** durant l'estudi preliminar foren esperançadors, però era imperatiu augmentar el rendiment químic del procés.

La reacció de Heck, ja sigui en la seva versió tipus Mizoroki o en la seva versió tipus Matsuda, necessita una base per tancar el cicle catalític. Aquesta base pot ser externa o pot formar part dels reactius, tal com s'ha comentat extensament a la introducció del capítol 1. En les reaccions realitzades amb les anilines **37**, **38** i **39** del punt anterior (**Esquema 42**), una vegada formada la sal de diazoni *in situ*, el medi era lleugerament àcid com a conseqüència del petit excés d'àcid trifluoroacètic necessari per a diazotitzar l'anilina. Aquesta desviació del pH no és trivial de corregir ja que les sals de diazoni són força sensibles a les bases. Es va pensar que aquest podia ser un dels motius pels quals el rendiment de la reacció és baix, per això es va decidir aïllar la sal de diazoni **42** en forma sòlida. D'aquesta forma el procediment es va dividir en dues etapes, evitant-se així l'excés d'àcid i podent-se controlar exhaustivament la quantitat de sal emprada en la reacció d'acoblament.

Es van assajar dos mètodes de diazotització i aïllament diferents, l'un amb nitrit de sodi i l'altre amb nitrit de *n*-butil.

Mètode de diazotització i aïllament 1, ús de nitrit de sodi

Aquest primer mètode fou l'emprat inicialment, en la reacció de l'**Esquema 42**, i es basava en l'ús de metanol com a dissolvent, àcid trifluoroacètic com a font de protons i nitrit sòdic dissolt en metanol. L'objectiu era intentar aïllar la sal una vegada formada, ja fos fent-la precipitar o evaporant el dissolvent.

L'anilina **39** es va dissoldre en el metanol sota atmosfera inerta, es va proveir el sistema d'agitació magnètica i es va refredar en un bany de gel/salmona. Es va afegir l'àcid trifluoroacètic i es va deixar refredar la mescla uns minuts. Finalment es va addicionar lentament una dissolució freda de nitrit sòdic en metanol (i unes gotes d'aigua, per dissoldre'l).

Al cap de dues hores es va evaporar el dissolvent a baixa temperatura, obtenint-se un oli fosc (l'aigua no es va evaporar). Les anàlisis per $^1\text{H-RMN}$ van evidenciar que no es tractava del producte desitjat, sinó d'una mescla molt complexa.

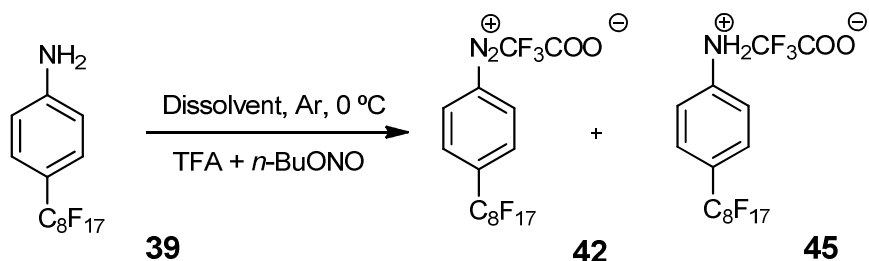
Es va repetir el procediment intentant-se fer precipitar la sal de diazoni amb l'ajuda de diversos codissolvents, però tots els intents van fracassar, fins i tot a $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Mètode diazotització i aïllament 2, ús de nitrit de *n*-butil

Aquest segon mètode es basava en portar a terme la diazotització en condicions anhidres, per tal d'evitar que l'aigua formés un oli en evaporar-se el dissolvent orgànic, i sota atmosfera inerta. El nitrit de sodi necessita una mínima quantitat d'aigua per a poder-se dissoldre, per tant era necessari canviar el nitrit per un que no en requerís. El nitrit escollit fou el de *n*-butil ja que és soluble en dissolvents orgànics i ha estat emprat per a la diazotització de sals de diazoni en condicions anhidres.

L'anilina **39** es va dissoldre en un dissolvent orgànic i es va refredar en un bany de gel/salmona. Un cop freda la dissolució es va addicionar, en diverses fraccions, una mescla d'àcid trifluoroacètic i nitrit de *n*-butil diluïda (30 % v/v) en el mateix dissolvent que l'anilina (**Esquema 43**).

Al cap d'aproximadament una hora es va donar la reacció per acabada i es va forçar la precipitació de la sal de diazoni disminuint la temperatura fins a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Aleshores es va filtrar el sòlid precipitat utilitzant tècniques de treball sota atmosfera inerta, assecant posteriorment el sòlid obtingut.



Esquema 43 Diazotització de l'anilina **39** en medi anhidre.

Es van provar diversos dissolvents, obtenint-se els resultats indicats a la **Taula 8**.

Taula 8 Precipitació de la sal de diazoni **42** utilitzant diferents dissolvents.

Dissolvent	Conversió (%) ^a	Productes ^b
CH ₂ Cl ₂	80	42 (62 %) + 45 (38 %)
Et ₂ O	32	42 (33 %) + 45 (33 %) + 39 (33 %)
AcOEt	10	45 (99 %)

^aReferida al pes del sòlid obtingut per filtració.

^bDeterminat per ¹H-RMN.

La reacció en el si de diclorometà ofereix una bona conversió (80 %) però no un producte únic. No obstant, la sal **42** hi predomina (62 %), obtenint-se també un 38 % de la sal d'amoni **45**. Pel que fa a l'èter dietílic, ofereix una conversió escassa (32 %) i una mescla massa heterogènia de sal de diazoni **42** (33 %), sal d'amoni **45** (33 %) i anilina **39** (33 %). Per l'acetat d'etil la conversió és molt baixa (10 %) però s'obté el producte desitjat amb elevada puresa (99 %). Cap dels tres dissolvent va oferir resultats prou satisfactoris, per això es va plantejar fer porcions de la mescla obtinguda per la reacció en el si de diclorometà i rentar-les amb diferents dissolvents, esperant trobar-ne un que permetés enriquir-la en sal **42**. Els rentats que es van efectuar estan resumits a la **Taula 9**.

Taula 9 Rentats de la mescla amb diferents dissolvents i composició del sòlid restant. *Determinada per ¹H-RMN.

Dissolvent	Composició mescla ^a
H ₂ O	42 (67 %) + 45 (32 %)
EtOH	42 (77 %) + 45 (23 %)
AcOEt	42 (64 %) + 45 (36 %)
MTBE	42 (95 %) + 45 (5 %)

^aDeterminada per ¹H-RMN.

De tots els dissolvents assajats només el metil *tert*-butil èter solubilitza preferentment la sal d'amoni **45** enfront la sal **42**, enriuint la mescla. Aquesta qualitat no es va aprofitar per a realitzar simples rentats, sinó que es va voler anar més lluny aprofitant-se per a establir el mètode final de diazotització de l'anilina **39** (veure part experimental), en que s'utilitza MTBE com a dissolvent durant tot el procés. En aquest dissolvent precipita, en refredar, únicament la sal **42** formada, obtenint-se amb un rendiment del 52 % i una puresa del 99 %.

Un cop es va disposar d'un mètode de síntesi de **42** satisfactori, es va prosseguir amb l'estudi de la reactivitat de la sal de diazoni altament fluorada en la reacció de Matsuda-Heck.

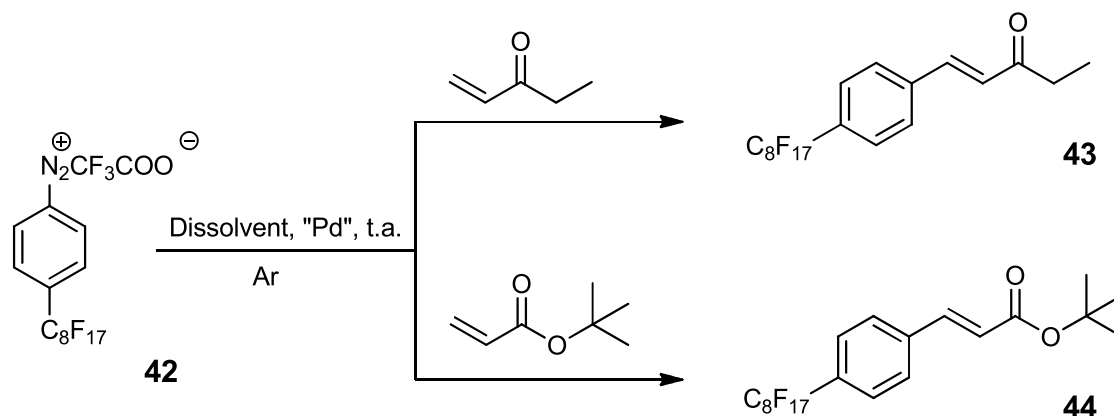
3.3. Estudi de la reactivitat de la sal de diazoni **42** en la reacció de Matsuda-Heck

3.3.1. Optimització de les condicions

La naturalesa tan diversa dels alquens que es poden emprar, juntament amb les peculiaritats dels productes resultants, fa que sigui molt difícil establir unes úniques condicions òptimes. No obstant, estudiant l'efecte que tenen els diversos factors sobre els acoblaments, és possible traçar unes línies generals de reactivitat. Els factors que es van avaluar van ser: el dissolvent, el catalitzador i la temperatura.

Efecte del dissolvent

L'única condició estricta que havia de complir el dissolvent era que solubilitzés **42**. Seguint aquesta premissa varen ser escollits el metanol i l'hexafluoroisopropanol. Per a fer més representativa l'anàlisi es van comparar els rendiments obtinguts en MeOH i en HFIP per a dos alquens (**Esquema 44**).



Esquema 44 Síntesi de **43** i **44**, usada per a establir l'efecte que té el dissolvent sobre el rendiment del producte final. La relació molar entre la sal de diazoni i l'alquè és 1:5.

Per observar si hi havia sinèrgia entre catalitzador i dissolvent van assajar-se dos catalitzadors, recollint-se els resultats a la **Taula 10**.

Taula 10 Comparació dels rendiments obtinguts per als productes **43** i **44** en diferents condicions.

Síntesi de 43			Síntesi de 44		
Dissolvent	Catalitzador ^a	Rendiment ^b	Dissolvent	Catalitzador ^a	Rendiment ^b
HFIP	Pd(dba) ₂	70 %	HFIP	Pd(dba) ₂	44 %
MeOH	Pd(dba) ₂	46 %	MeOH	Pd(dba) ₂	75 %

HFIP	Pd(OAc) ₂	81 %	HFIP	Pd(OAc) ₂	33 %
MeOH	Pd(OAc) ₂	70 %	MeOH	Pd(OAc) ₂	63 %

^a10 mol %.

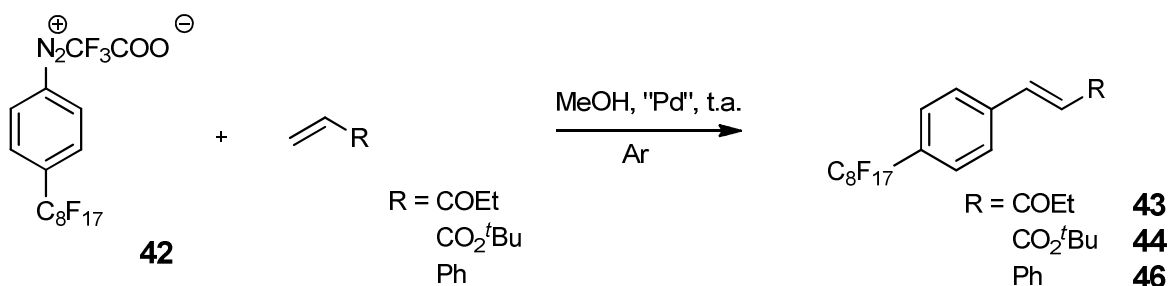
^bProducte aïllat.

Com s'observa a la **Taula 10** els resultats no assenyalen en la mateixa direcció. Per a la reacció entre **42** i l'etilvinil cetona (síntesi de **43**) els rendiments més elevats s'aconsegueixen quan l'HFIP n'és el dissolvent. Contràriament, per a la reacció amb l'acrilat de *tert*-butil (síntesi de **44**) hi ha una diferència molt significativa a favor del metanol.

Considerant que la diferència de rendiment a favor de l'HFIP en la reacció amb l'etilvinil cetona és menor que l'increment favorable al metanol en la reacció amb l'acrilat, s'estableix que aquest segon dissolvent és més adequat per a prosseguir. El preu és un altre factor a tenir en consideració; l'HFIP és enormement més car que el metanol. Finalment no s'ha d'oblidar el fet que l'HFIP és molt més àcid que el metanol (pK_a 9.3 vs 15.5),⁸⁸ fet que podria constituir un aspecte influent no controlable durant la reacció.

Efecte del catalitzador

El catalitzador és la pedra angular de tot procés catalític, i escollir el més adequat és una necessitat fonamental. Per aquest motiu i amb l'objectiu d'augmentar la representativitat, es va ampliar de dos fins a tres el nombre d'alquens assajats (**Esquema 45**). Com a catalitzadors es van avaluar l'acetat de pal·ladi (Pd (II)), el Pd(dba)₂ (Pd (0)), el pal·ladacicle **7** (Pd (0)) (**Figura 2**) i el Pd/C al 10 % w/w.



Esquema 45 Reaccions en les que s'avaluarà l'efecte de diferents catalitzadors sobre el rendiment químic. La relació molar entre la sal de diazoni i l'alquè és 1:5, sota atmosfera d'argó.

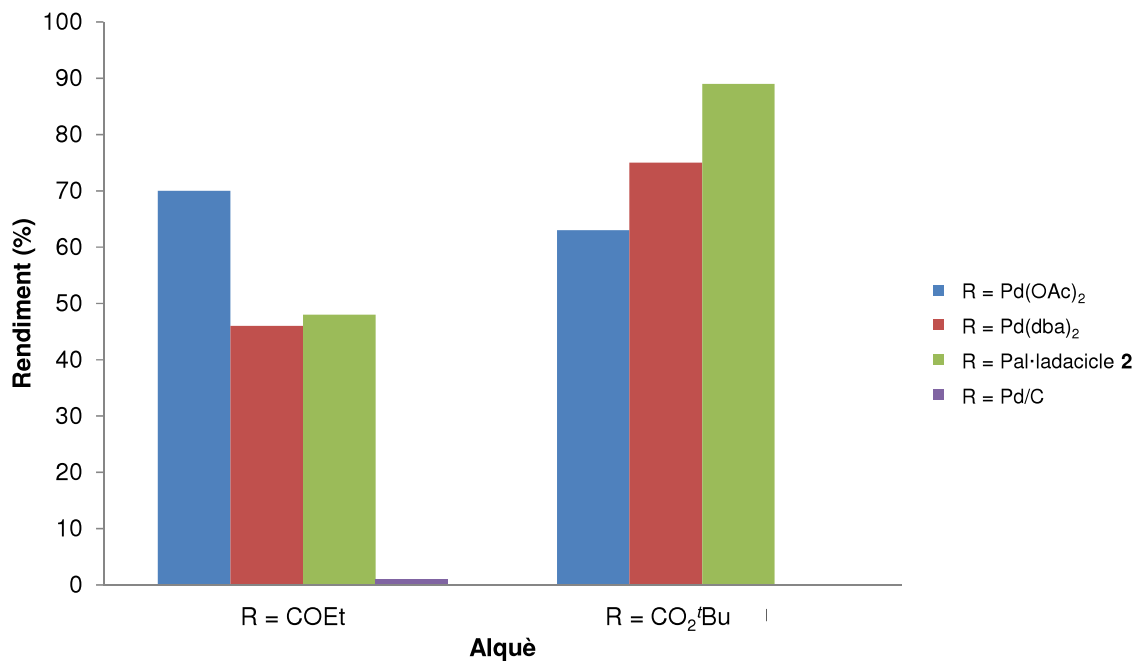
Tots els catalitzadors que es varen emprar, així com els resultats obtinguts de les reaccions amb els tres alquens, es resumeixen a la **Taula 11**.

Taula 11 Rendiments obtinguts usant diferents catalitzadors per a les tres reaccions de l'Esquema 45.

Entrada	R	Font de pal·ladi ^a	Temps (h)	Rendiment (%)
1	COEt	Pd(OAc) ₂	1.5	43 (70)
2	COEt	Pd(dba) ₂	4.0	43 (46)
3	COEt	Pd/C	24	0
4	COEt	Pal·ladacicle 7	24	43 (48)
5	CO ₂ ^t Bu	Pd(OAc) ₂	1.5	44 (63)
6	CO ₂ ^t Bu	Pd(dba) ₂	1.5	44 (75)
7	CO ₂ ^t Bu	Pal·ladacicle 7	1.0	44 (89)
8	Ph	Pd(OAc) ₂	20	46 (55)
9	Ph	Pd(dba) ₂	20	46 (47)

^aEl catalitzador hi és present en un 10 mol %.

Els temps de reacció correspon al temps necessari per a que la conversió sigui total, o deixi de progressar. S'han representat les dades en forma de gràfic a la **Figura 16** per a facilitar-ne la interpretació.

**Figura 16** Representació gràfica de les dades de la **Taula 11**.

La primera dada que destaca és la manca de reacció quan s'usa Pd/C (10 %) com a catalitzador de la reacció entre la sal de diazoni **42** i l'etilvinil cetona (**Taula 11**, entrada 3); no es va detectar la formació del producte i, per aquest motiu, no va ser usat en les reaccions següents.

El Pd(dba)₂ catalitza les tres reaccions oferint rendiments entre moderats i bons (**Taula 11**, entrades 2, 6 i 9) però té l'inconvenient d'haver-se de separar el lligand dba, d'alt pes molecular, del producte final.

Els millors resultats es van obtenir amb el Pd(OAc)₂ i amb el pal·ladacicle **7**. Per la reacció amb l'etilvinil cetona, el Pd(OAc)₂ va funcionar millor que el pal·ladacicle **7** (**Taula 11**, entrades 1 i 4). Contràriament, la reacció amb l'acrilat de *tert*-butil tenia un rendiment major amb el pal·ladacicle **7** que amb el Pd(OAc)₂ (**Taula 11**, entrades 5 i 7). És per aquest motiu que es van seleccionar tant el Pd(OAc)₂ com el pal·ladacicle **7** per a prosseguir amb l'estudi. Addicionalment, resulta interessant estudiar un pal·ladacicle com **7**, que tan bons resultats ha mostrat per a la reacció de Mizoroki-Heck⁴², però pel que fa a la reacció de Matsuda-Heck, no s'ha dut a terme cap estudi extens del seu comportament.

Efecte de la temperatura

Les sals de diazoni són inestables a elevades temperatures però la reacció de Heck, en la seva forma canònica, sol dur-se a terme a temperatura elevada. És per això que es va voler comprovar si augmentant la temperatura s'accelerava la reacció o si, contràriament, la sal descomponia abans de reaccionar. També es va posar a prova la reacció a baixa temperatura, per esbrinar si disminuïa la formació de subproductes (quitrans).

Taula 12 Comparació del rendiment obtingut en la reacció entre **42** i diferents alquens en funció de la temperatura.^a

Entrada	Alquè	Font de pal·ladi ^c	T ^a	Temps (h)	Rd. (%)
1	Acrilat de <i>t</i> -butil ^b	Pal·ladacicle 7 ^d	t.a.	1.0	44 (86)
2	Acrilat de <i>t</i> -butil ^b	Pal·ladacicle 7 ^d	-10 °C	1.0	0
3	Ciclopentè ^c	Pd(OAc) ₂ ^d	t.a.	24	47 (63)
4	Ciclopentè ^c	Pd(OAc) ₂ ^d	50 °C	24	47 (38)

^aMetanol com a dissolvent i atmosfera d'argó.

^bLa relació molar entre la sal de diazoni i l'alquè és 1:1.5 (Es disminueix la presència de quitrans).

^cLa relació molar entre la sal de diazoni i l'alquè és 1:5.

^dEl pal·ladacicle **7** hi és present en 1 mol % i el Pd(OAc)₂ en 10 mol %.

Tal i com es desprèn de les dades de la **Taula 12**, disminuir la temperatura tenia efectes negatius sobre la reacció d'acoblament entre **42** i l'acrilat de *tert*-butil, impossibilitant la

formació del producte (**Taula 12**, entrades 1 i 2). La relació molar entre la sal de diazoni **42** i l'alquè es va reduir fins a 1:1.5, ja que s'havia observat que quan s'usava el pal·ladacicle **7** la reacció era més neta si s'addicionava menys alquè. Aquesta reducció no tenia efectes negatius sobre el rendiment, com pot comprovar-se comparant el 86 % de rendiment obtingut usant una relació 1:1.5 (**Taula 12**, entrada 1) amb el 89 % de rendiment obtingut usant una relació 1:5 (**Taula 11**, entrada 7).

Un augment de la temperatura feia disminuir el rendiment i augmentava la quantitat de subproductes per a la reacció d'acoblament entre **42** i el ciclopentè (**Taula 12**, entrades 3 i 4). Es va concloure així que la temperatura més favorable per a la formació dels productes desitjats era l'ambient (20 - 25 °C).

Resum de les condicions optimitzades

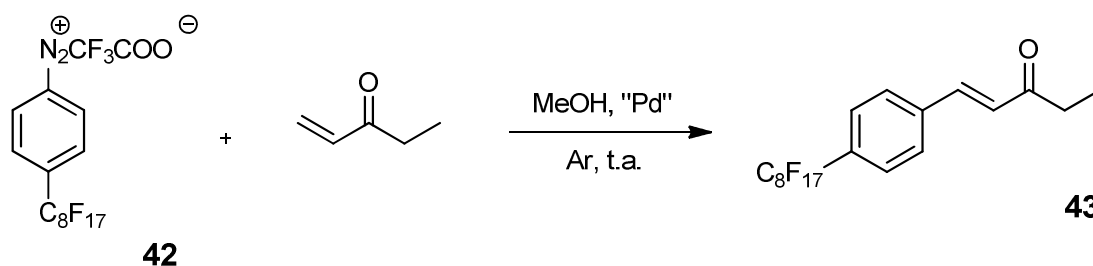
A continuació es resumeixen les condicions generals que van ser utilitzades per a la síntesi dels nous compostos altament fluorats.

- Relació molar sal de diazoni-alquè: 1:5 eq.
- Dissolvent: MeOH.
- Catalitzador: Pd(OAc)₂ o pal·ladacicle **7**.
- Temperatura: temperatura ambient (20 - 25 °C).
- Atmosfera inerta (argó), indispensable per evitar la degradació de la sal de diazoni **42**

Pels casos en que aquestes condicions no s'hagin emprat, s'especificaran els canvis corresponents.

3.3.2. Síntesi d'un compost carbonílic α,β -insaturat altament fluorat

La reacció entre la sal de diazoni **42** i l'etilvinil cetona (**Esquema 46**) ha estat una de les més extensament estudiades en el present treball.



Esquema 46 Reacció entre la sal de diazoni **42** i l'etilvinil cetona per a obtenir **43**.

Els experiments més rellevants es mostren a la **Taula 13**.

Taula 13 Resultats obtinguts per a la reacció de l'**Esquema 46** emprant dos catalitzadors diferents, càrregues molar de l'1 i del 10 %.^a

Font de pal·ladi	Temperatura	Temps (h)	Rendiment (%)
Pal·ladacicle 7 (10 mol %)	t.a.	24	43 (48)
Pal·ladacicle 7 (1 mol %)	t.a.	24	0
Pd(OAc) ₂ (10 mol %)	t.a.	1.5	43 (70)
Pd(OAc) ₂ (1 mol %)	t.a.	1.5	43 (97)

^aRelació molar entre la sal de diazoni **42** i l'alquè és 1:5. Metanol. Atmosfera d'argó.

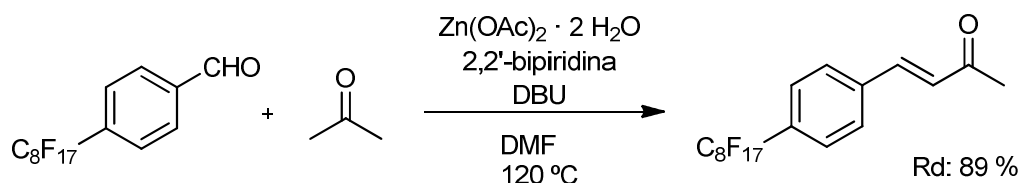
Tal com pot observar-se a la **Taula 13**, es van obtenir rendiments més elevats fent servir el Pd(OAc)₂ que usant el pal·ladacicle **7**.

La càrrega de catalitzador també té efectes sobre el rendiment. Quan la quantitat de pal·ladacicle **7** disminueix d'un 10 a un 1 mol % la reacció no té lloc, i per tant, no es forma el producte **43**. Per l'acetat de pal·ladi, que ha demostrat ser més actiu, la mateixa reducció es tradueix en un increment del rendiment, situant-se al voltant del 100%.

Si ens fixem en el temps de reacció veurem que el pal·ladacicle en requereix molt més que l'acetat de pal·ladi, a aquest fet cal sumar-li que el rendiment obtingut també és més baix. Això ens indica que per aquesta reacció i en aquestes condicions, el pal·ladacicle no és gaire actiu. És per això que disminuir-ne la quantitat té un impacte tan elevat. L'acetat de pal·ladi és molt actiu, tant actiu que 1 mol % és quantitat suficient per aconseguir una conversió del 100% ràpidament. L'increment de rendiment, en passar de 10 a 1 mol %, va lligat a una menor presència d'impureses en el cru de reacció, el que es tradueix en menys subproductes i en una menor pèrdua de producte durant la purificació.

Aquesta aproximació sintètica emprant la reacció de Matsuda-Heck és una alternativa a la condensació aldòlica per a la preparació de benzilidenacetones. Pel cas d'una benzilidenacetona altament fluorada, similar a **43**, la condensació aldòlica en medi aquós no

és possible ja que el reactiu altament fluorat no és soluble. No obstant, com s'indica en la introducció d'aquest capítol, Mar Tristany va preparar un homòleg del producte **43** mitjançant una condensació aldòlica en DMF, emprant la metilvinil cetona enlloc de l'etilvinil cetona (**Esquema 37**). La ruta sintètica que es va seguir implicava l'ús d'un gran excés d'acetona, un excés d'acetat de zinc, 2,2'-bipiridina, DBU i una temperatura de 120 °C durant 9 h (**Esquema 47**).



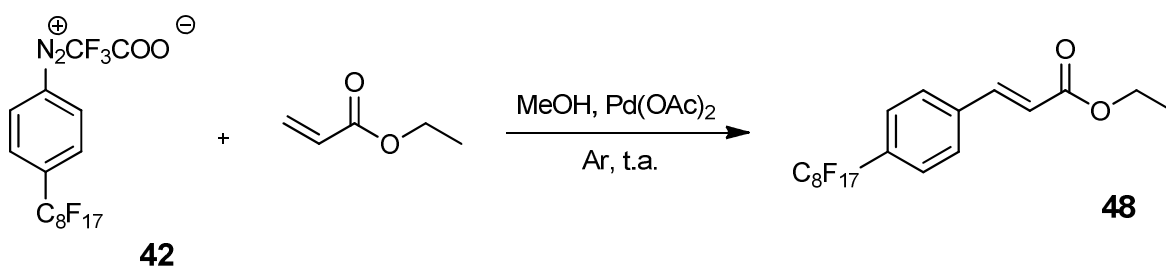
Esquema 47 Preparació de l'homòleg metílic de **43** per condensació aldòlica entre el 4-perfluorooctil benzaldehyd i l'acetona.

És raonable considerar que **43** i el seu homòleg metílic són substàncies prou similars com per a poder comparar-les. El rendiment obtingut mitjançant la condensació aldòlica va ser del 89 %, mentre que l'obtingut mitjançant la present metodologia sintètica fou del 97 %. A més, cal remarcar que, a part d'un major rendiment, les condicions de reacció són molt més simple pel nou mètode, el temps de reacció és molt menor (1.5 vs 9 h), la càrrega de metall és molt inferior (1 % vs 200 %), no és necessari escalfar, no s'addiciona base i el dissolvent és molt més fàcil d'evaporar. La suma d'aquests factors fa que la nova metodologia sigui més atractiva que la condensació aldòlica per aquest tipus de productes.

3.3.3. Síntesi d'èsters α,β -insaturats altament fluorats

Els àcids (i els èsters derivats) α,β -insaturats com l'àcid cinàmic són biològicament molt actius i es poden trobar en camps tan diversos com la perfumeria o la farmàcia. El producte **48** és un anàleg altament fluorat de l'èster etílic de l'àcid cinàmic (cinamat d'etil), on s'ha substituït un H en la posició 4- de l'anell per una cadena (*ponytail*) C_8F_{17} .

La reacció de formació de **48** (**Esquema 48**) es va dur a terme únicament emprant acetat de pal·ladi, com a conseqüència als bons resultats obtinguts.

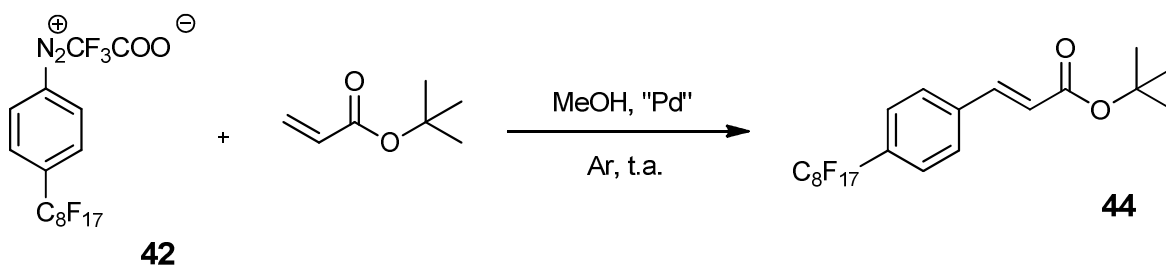


Esquema 48 Reacció de formació del cinamat altament fluorat **48**.

En la primera síntesi es va usar el catalitzador en una quantitat del 10 mol % i una relació molar **42**:alquè 1:5, obtenint-se un rendiment del 88 % al cap d'1.5 h. Veient l'excel·lent resultat es va voler disminuir la quantitat de catalitzador a l'1 mol %, en aquestes condicions es va aconseguir un rendiment del 97 % en el mateix espai de temps.

Seguidament, es va voler posar a prova el mètode amb un acrilat menys favorable, l'acrilat de *t*-butil. L'augment de la mida no hauria de suposar, *a priori*, un problema de reactivitat ja que la distància fins el punt reactiu és gran. No obstant, al capítol 1 es va comprovar que l'acrilat de *tert*-butil donava rendiments menors que el d'etil en tots els casos assajats.

Amb l'objectiu de preparar el cinamat **44** (**Esquema 49**) es van emprat tant l'acetat de pal·ladi com el pal·ladacicle **7**, al 10 i a l'1 mol % (**Taula 14**).



Esquema 49 Reacció de formació del cinamat altament fluorat **44**.

Els resultats dels experiments duts a terme es recullen a la **Taula 14**.

Taula 14 Resultats obtinguts per a la reacció entre la sal de diazoni **42** i l'acrilat de *tert*-butil emprant diferents catalitzadors i diferents quantitats.

Entrada	Font de pal·ladi	Temps (h)	Rendiment (%)
1	Pal·ladacicle 7 (10 mol %) ^a	1.0	44 (89)
2	Pal·ladacicle 7 (10 mol %) ^b	1.0	44 (82)
3	Pal·ladacicle 7 (1 mol %) ^b	1.0	44 (86)

4	Pd(OAc) ₂ (10 mol %) ^a	1.5	44 (63)
5	Pd(OAc) ₂ (1 mol %) ^a	1.5	44 (76)

^aRelació molar **42**:alquè 1:5.

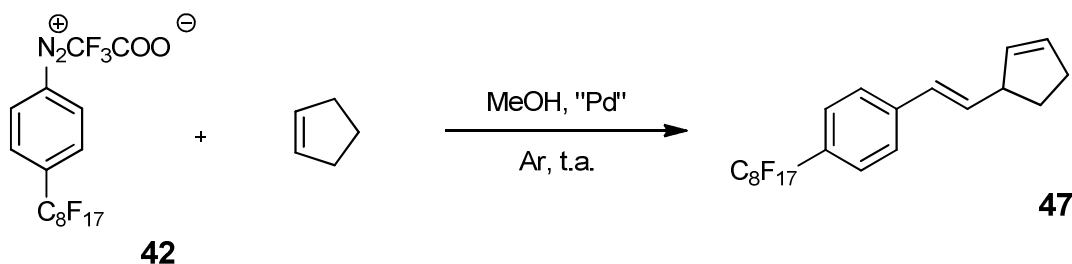
^bRelació molar **42**:alquè 1:1.2.

Com es pot observar, per a tots el casos assajats es va obtenir el producte **44** amb un bon rendiment. En aquesta reacció el pal·ladacicle **7** va mostrar-se més actiu que l'acetat de pal·ladi tant amb una càrrega del 10 mol % com de l'1 mol % (**Taula 14**, entrades 1 vs 4 i 3 vs 5). D'altra banda també es va comprovar que la disminució de la quantitat de catalitzador reduïa la quantitat de quitrans i augmentava el rendiment per a tots dos catalitzadors (**Taula 14** entrades 2, 3 i 4, 5). Finalment es va demostrar que quan s'usa el pal·ladacicle **7** és més profitós usar una relació molar sal de diazoni:alquè propera a 1:1, ja que la reacció és molt més neta i s'obtenen menys impureses (**Taula 14**, entrades 1 i 2).

3.3.4. Síntesi d'un compost altament fluorat poli insaturat

Els cicloalquens suposen un repte major que els acrilats i les vinilcetones ja que el doble enllaç no està empobrit electrònicament, fet que dificulta l'acoblament C-C.

Per aquest estudi es va escollir el ciclopentè, la volatilitat del qual facilita la purificació dels productes.



Esquema 50 Reacció de formació de l'adducte **47**.

La **Taula 15** recull els rendiments obtinguts tant per l'acetat de pal·ladi com pel pal·ladacicle **7** quan es va fer reaccionar la sal **42** amb el ciclopentè per obtenir **47**.

Taula 15 Resultats obtinguts per a la síntesi de **47** en les condicions descrites.^a

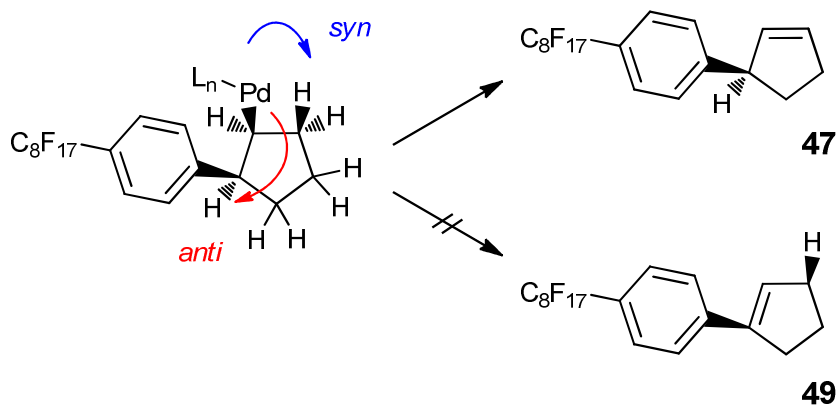
Entrada	Font de pal·ladi	Temps (h)	Rendiment (%)
1	Pd(OAc) ₂ (10 mol %)	2.0	47 (70)

2	Pd(OAc) ₂ (1 mol %)	2.0	47 (61)
3	Pal·ladacicle 7 (1 mol %)	3.0	47 (58)

^aRelació molar **42**:alquè 1:5. Metanol. Atmosfera d'argó.

El millor resultat es van obtenir usant acetat de pal·ladi al 10 mol % i consistia en un rendiment del 70 % (**Taula 15**, entrada 1). Es va voler avaluar com afectava una disminució de la càrrega de catalitzador del 10 fins l'1 mol %, observant-se una lleugera davallada del rendiment fins al 61 % (**Taula 15** entrada 2). Finalment es va voler assajar la reacció usant pal·ladacicle **7** a l'1 mol % com a catalitzador, preparant-se el producte **47** amb un rendiment del 58 % (**Taula 15**, entrada 3). Contràriament al que havia succeït pel producte **44**, el pal·ladacicle **7** dóna lloc a un rendiment més baix que l'acetat de pal·ladi, requerint una hora més de reacció per assolir una conversió total.

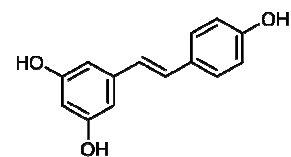
A primer cop d'ull, podria sorprendre la posició dels doble enllaços de **47**, ja que no estan conjugats. Si s'observa l'intermedi d'inserció (**Esquema 51**) pot apreciar-se que el Pd i el Ph-R_f estan en posició *syn* com a conseqüència de la inserció. Per a la següent etapa d'eliminació reductiva d'aquesta reacció, el Pd requereix d'un àtom de H en *syn* i, tal i com es representa a l'**Esquema 51**, només és possible l'eliminació per un dels dos costats, fet que porta a la formació del producte **47** i no del **49**, tot i tenir els dos dobles enllaços conjugats.



Esquema 51 Etapa d'eliminació reductiva de la reacció de Heck.

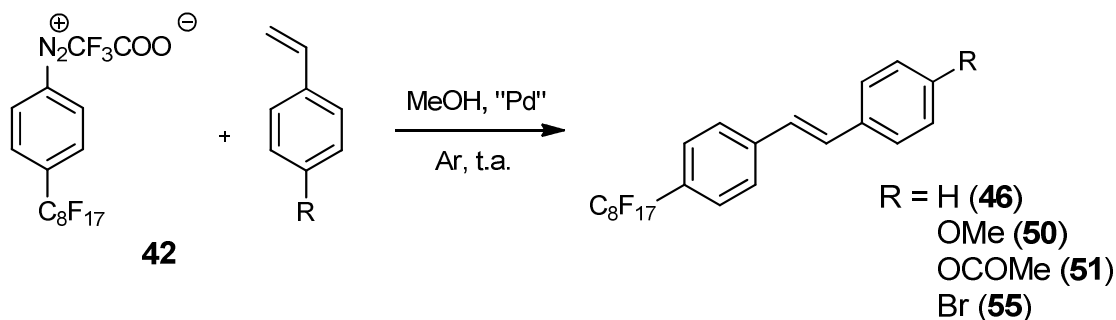
3.3.5. Síntesi de compostos estilbènics altament fluorats

Els compostos estilbènics tenen una gran importància en el camp de la física, de la química i de la biologia.⁸⁹ La facilitat per fotoisomeritzar el doble enllaç fa que sigui una família de compostos rellevants en fotoquímica, com a fotoconductors, com a interruptors moleculars... També formen part de molts metabòlits en plantes, s'usen com a antitumorals i tenen propietats antioxidants com el resveratrol (**Esquema 52**), al voltant del qual s'ha generat una gran expectació.



Esquema 52 Resveratrol

Per a l'estudi sobre la reactivitat de la sal de diazoni **42** amb aquest tipus de substrats, es van dissenyar 4 experiments amb 4 vinilbenzens diferents (**Esquema 53**). Es va escollir l'estirè, el 4-vinilaniol ($\sigma_{\text{para}} = -0.268$)^{90,91}, el 4-acetoxiestirè i el 4-bromiestirè ($\sigma_{\text{para}} = +0.232$), que tenen diferents substituents en *para* per examinar quin efecte tenia la seva naturalesa electrònica sobre la reacció. Com demostren els valors de les constants dels substituents σ , en l'equació de Hammett, el 4-vinilaniol experimenta un fort efecte electrodonador per part del grup metoxi. Contràriament, el 4-bromiestirè experimenta un fort efecte electroatraient per part del grup bromo. Pel grup acetoxi no hi ha disponible el valor de σ_{para} , però és raonable suposar que tindrà un valor petit, indicador d'un baix efecte electrònic.



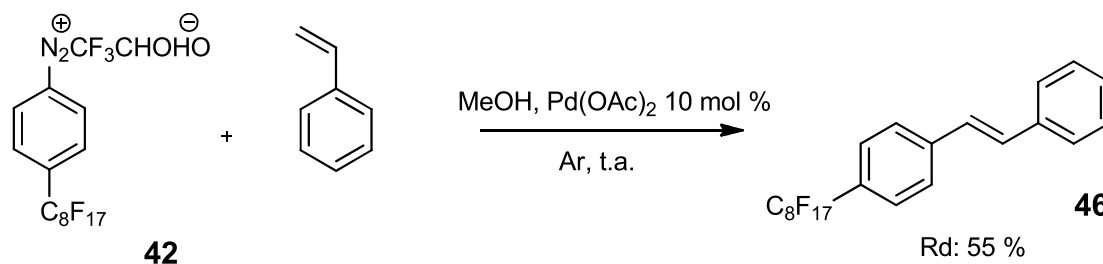
Esquema 53 Acoblament de la sal de diazoni **42** amb diferents vinilbenzens en metanol, en atmosfera inerta i a temperatura ambient per a donar lloc als estilbens corresponents.

El vinil benzè més simple, l'estirè, va ser el primer substrat en ser assajat. La reacció es va dur a terme amb un 10 mol % d'acetat de pal·ladi, amb una relació molar entre la sal i l'alquè d'1:5, en metanol, atmosfera d'argó i durant 20 hores, obtenint-se el producte **46** amb un rendiment del 55 %. (**Esquema 54**).

⁸⁹ Papper, V.; Likhtenshtein, G. *J. Photochem. Photobiol. A*. **2001**, *140*, 39.

⁹⁰ Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.

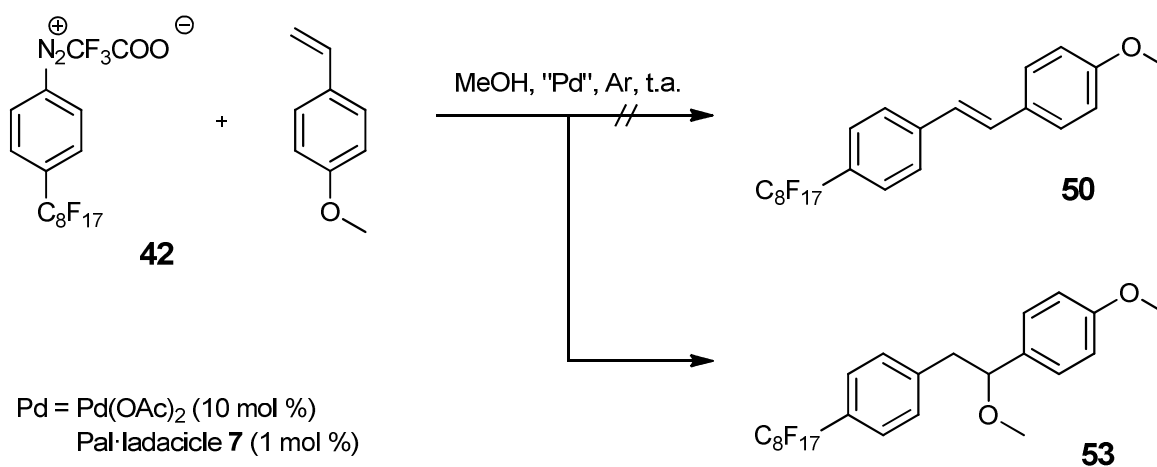
⁹¹ Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*; McGraw-Hill Book Co., **1940**.



Esquema 54 Síntesi d'un anàleg altament fluorat d'estilbè, **46**.

Posteriorment, es va voler sondejar l'efecte que tenen els substituents de l'estirè en *para* sobre l'acoblament. És per aquest motiu que seguidament es varen usar el 4-vinilanisole, el 4-bromoestirè i 4-acetoxy estirè.

El 4-vinilanisole és un estirè que té el doble enllaç vinílic enriquit en electrons per l'efecte inductiu del grup *p*-metoxi ($\sigma_{\text{para}} = -0.268$). Les primers condicions que van assajar-se van ser idèntiques a les emprades per a sintetitzar **46**, però el resultat no va ser l'esperat tal com pot veure's a l'**Esquema 55**. No es va obtenir el producte desitjat **50**, però sí que havia tingut lloc l'acoblament, tant quan es va usar acetat de pal·ladi 10 mol % (**42**:alquè 1:5 eq.) com quan es va usar pal·ladacicle **7** 1 mol % (**42**:alquè 1:1.2 eq.) (**Taula 16**, entrades 1 i 2).



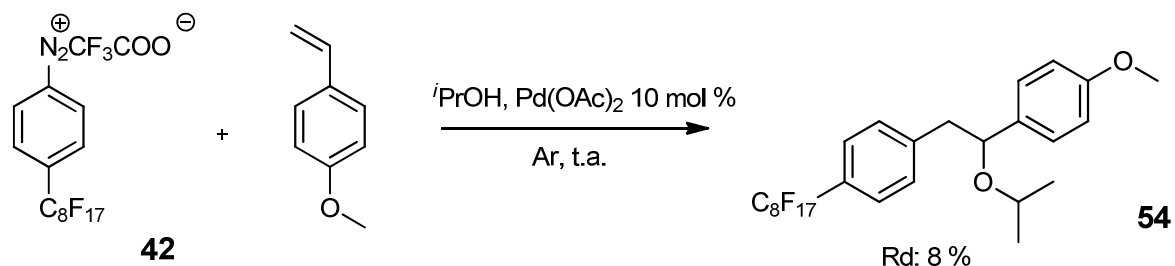
Esquema 55 Proposta sintètica per a preparar **50** que va esdevenir en la síntesi de **53**.

El producte obtingut, **53**, corresponia a l'addició de metanol al doble enllaç de **50**, promoguda pel pal·ladi, fenomen del qual hi ha alguns exemples a la literatura.^{92,93}

Per a desafavorir l'addició es va substituir el metanol per un alcohol més impedit i, per tant, menys nucleòfil: l'*iso*-propanol (**Esquema 56**).

⁹² Taylor, J. G.; Correia, C. R. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 857.

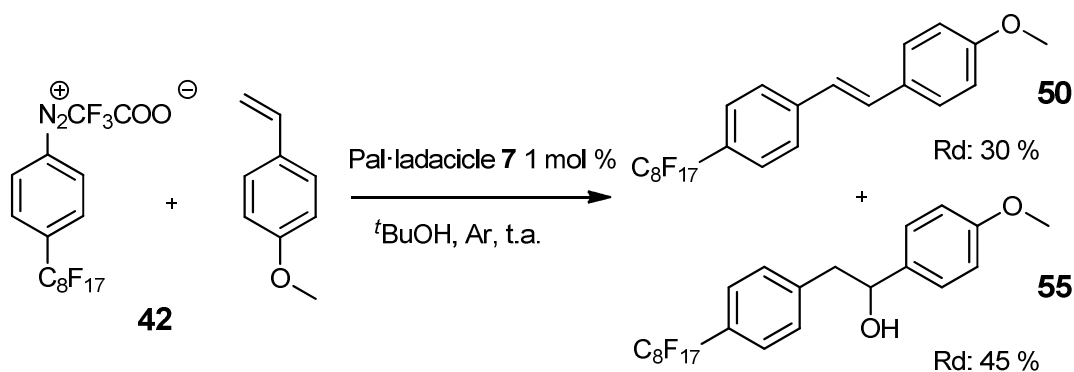
⁹³ Hosokawa, T.; Shinohara, T.; Ooka, Y.; Murahashi, S.-I. *Chem. Lett.* **1989**, 2001.



Esquema 56 Intent de sintetitzar **50** que esdevé en la preparació de **54**.

El canvi de dissolvent no va servir per aconseguir preparar el producte **50** desitjat, sinó que va formar-se una petita quantitat (8 %) del producte d'addició d'*iso*-propanol **49**, recuperant-se la major part de 4-vinilanisole però no la sal **42** (**Taula 16**, entrada 3).

Perseverant en la mateixa idea es va realitzar la reacció en *tert*-butanol, un dissolvent encara més impedit i menys nucleòfil que l'*iso*-propanol. També es va voler esbrinar si el pal·ladacicle **7** i l'acetat de pal·ladi es comportaven de la mateixa forma sota aquestes noves condicions. La reacció es va dur a terme primer amb el pal·ladacicle **7** (**Esquema 57**) i es va obtenir una mescla del producte objectiu **50** (30 %) i del producte d'addició d'aigua **55** (45 %) (**Taula 16**, entrada 4).



Esquema 57 Preparació conjunta del producte **50** i del subproducte **55** en *t*BuOH.

Una primera purificació mitjançant cromatografia flash va permetre aïllar i identificar el producte **50**. El cru restant encara contenia massa impureses i, tot i observar-se senyals inequívocs de la presència d'un producte d'addició al doble enllaç per $^1\text{H-RMN}$, no va ser possible identificar **55**. Va ser de menester una segona cromatografia del cru per separar-lo dels quitrans formats, obtenint-se així el següent espectre d' $^1\text{H-RMN}$ (**Figura 17**).

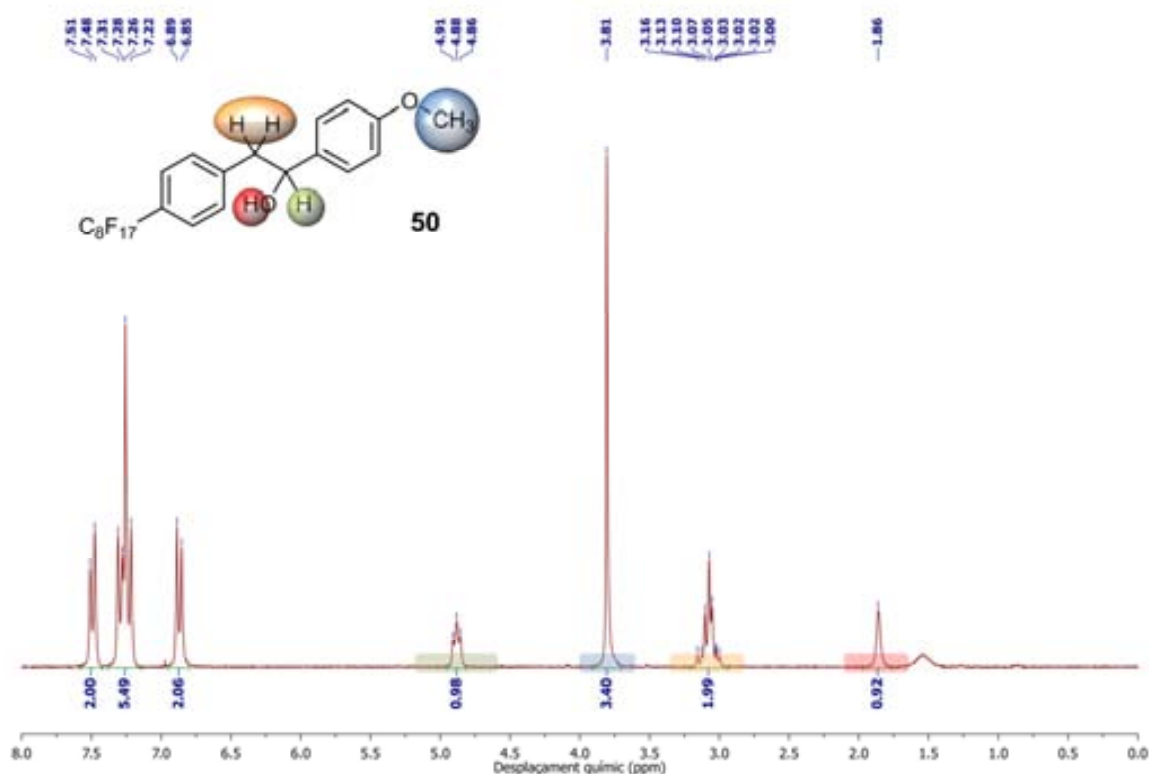


Figura 17 ^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) de **55**.

A l'espectre s'observa clarament que l'acoblament havia tingut lloc; hi ha 8 protons aromàtics (la integral a 7.27 ppm conté també el pic residual de CHCl_3) i 3 protons en posició de metoxi unit a anell aromàtic (blau). També és notable l'absència de senyals corresponents a protons olefínics, fet que indica que hi ha hagut addició al doble enllaç. El senyal a 4.88 ppm (1 H, verd) juntament amb el senyal a 3.05 ppm (2 H, taronja) corroboraven l'assumpció de l'addició i, per tant, només restava identificar quin nucleòfil s'havia addicionat.

Com que l'únic senyal que mancava per identificar és el que es troba a 1.86 ppm (vermell) i només integra 1, es va descartar que s'hagués addicionat un nucleòfil orgànic, tipus alcohol, com ens els casos anteriors. És en aquest punt on l'aigua va considerar-se com la candidata més versemblant. La dificultat d'identificar protons OH mitjançant ^1H -RMN rau en la seva manca de posició definida i en que, força sovint, és difícil enregistrar acoblament amb altres nuclis (HSQC, NOESY, COSY). No obstant, la bona resolució del senyal obria la porta a detectar un acoblament homo o heteronuclear com els anteriorment mencionats. L'espectre d'acoblament heteronuclear a un enllaç C-H (HSQC), així com l'espectre homonuclear de correlació espacial NOESY, no van aportar informació útil. En canvi, l'espectre de correlació homonuclear bidimensional COSY sí va revelar una interacció H-H molt rellevant (**Figura**

18).

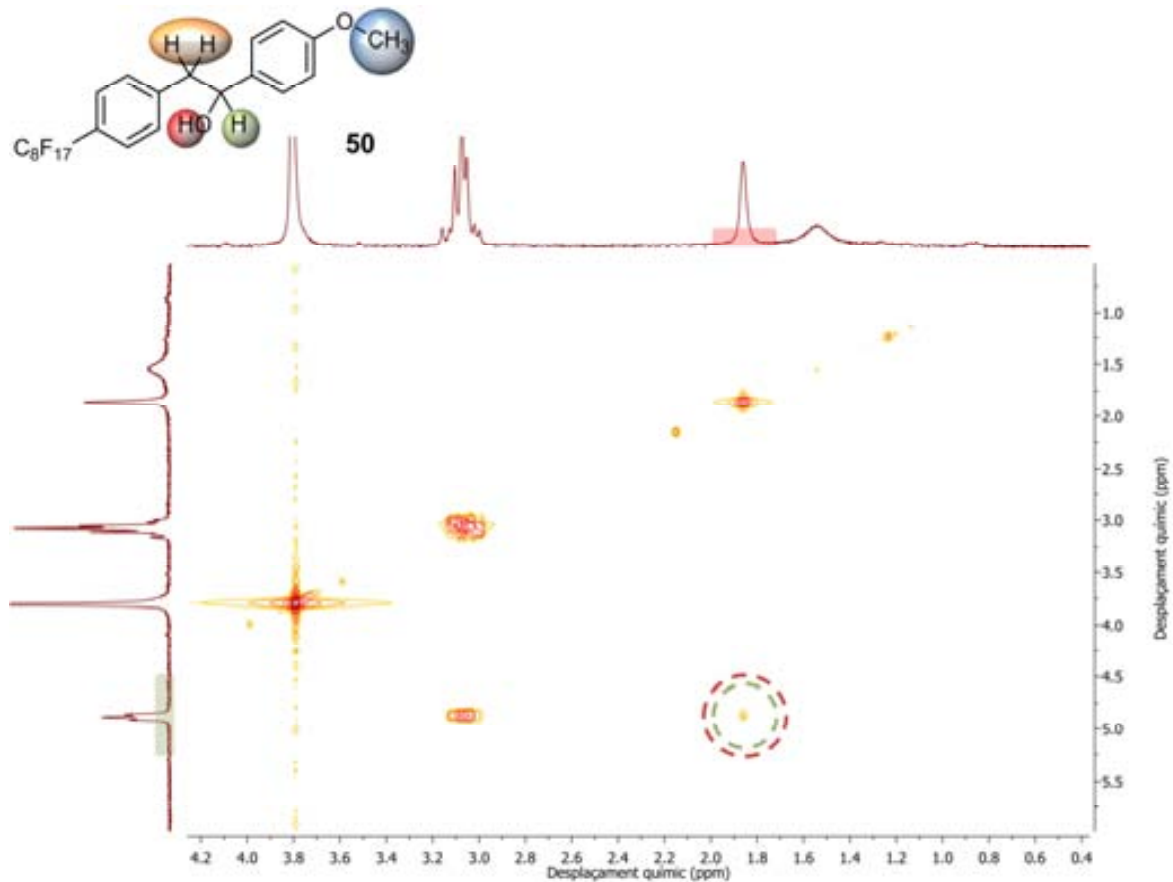


Figura 18 Espectre 2D RMN COSY (CDCl_3 , 250 MHz) de **55**.

El senyal a (1.86,4.88) ppm revelava correlació entre el H del presumible OH (vermell) i el CH (verd). Amb aquesta prova quedava assignada la posició del H del grup OH a 1.86 ppm.

Per corroborar definitivament que es tractava d'un OH, es va afegir D_2O al tub de ressonància, es va agitar i se'n va enregistrar novament l'espectre d' ^1H -RMN (**Figura 19**).

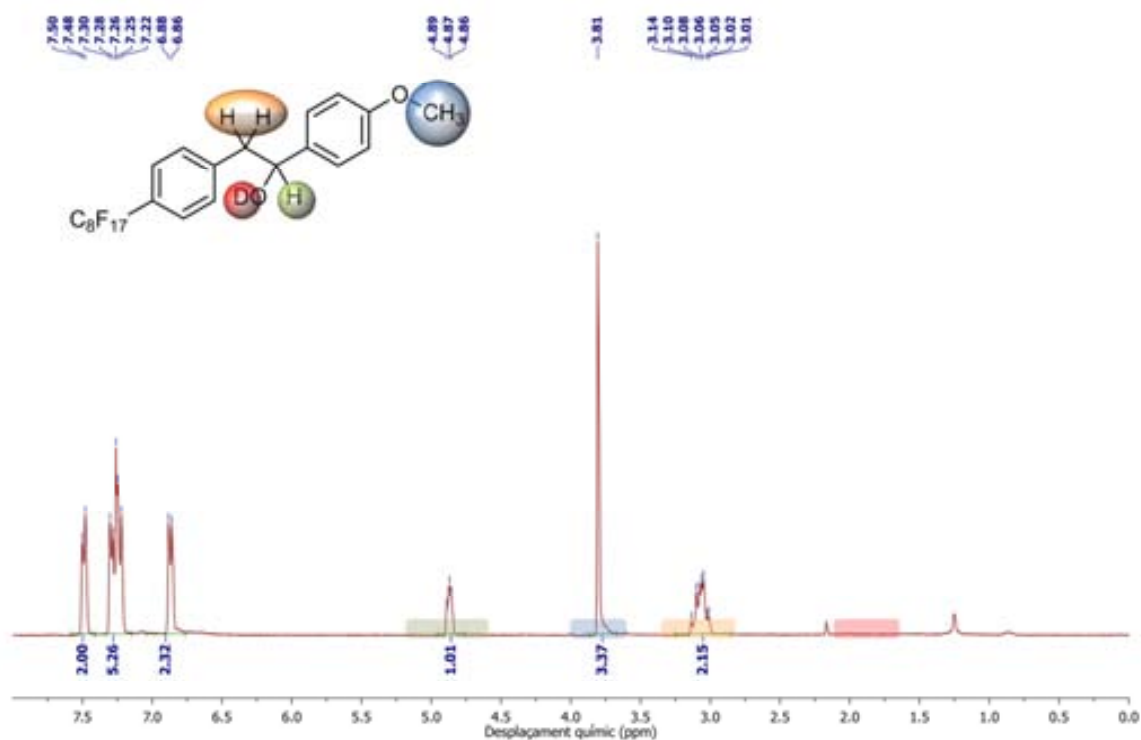
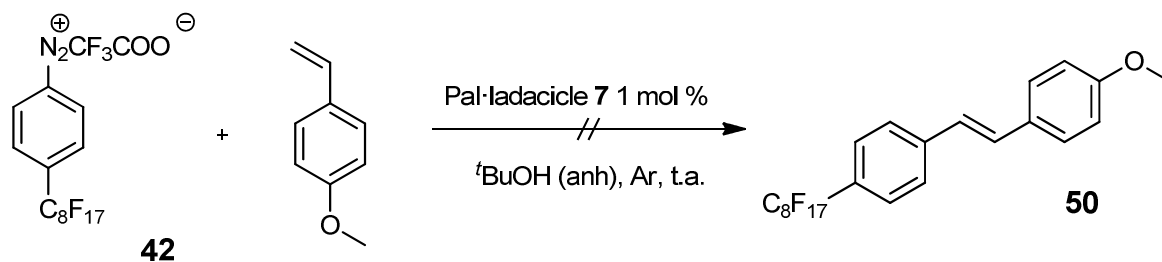


Figura 19 Espectre d'¹H-RMN (CDCl₃ + D₂O, 250 MHz).

Amb aquesta prova es va veure clarament com el senyal que abans ocupava la regió d'1.86 ppm (vermell) havia desaparegut, mentre que els demés restaven inalterats. Això significava que hi havia hagut intercanvi entre els D⁺ de l'D₂O i el H⁺ de **55**.

Adicionalment, es va enregistrar l'espectre d'IR (en pastilla de KBr) que també va mostrar la presència d'un grup OH.

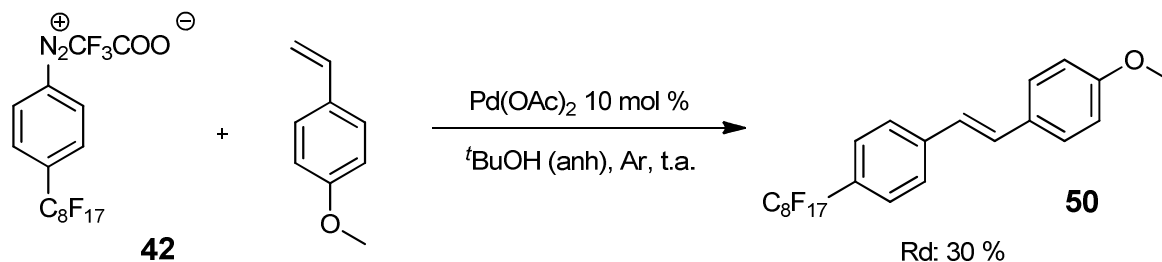
Una vegada establert que s'havia addicionat el següent pas era obvi: anhidritzar el *tert*-butanol. Es va repetir la reacció canviant només el *tert*-butanol per *tert*-butanol anhidre, usant el pal·ladacicle **7** a l'1 mol % i mantenint la relació molar **42**:alquè d'1:1.2 (**Esquema 58**). Novament no va obtenir-se el producte desitjat **50** i, novament, es va obtenir un producte d'addició (**Taula 16**, entrada 5).



Esquema 58 Intent de preparar el producte **50** per reacció entre la sal de diazoni **42** i el 4-vinilanisole, catalitzada pel pal·ladacicle **7** en *tert*-butanol anhidre.

Aquest producte d'addició no corresponia a cap dels identificats anteriorment (**53**, **54** i **55**), malauradament no va poder aïllar-se per a la seva identificació. L'única pista sobre la seva naturalesa va ser un senyal detectat per ^{19}F -RMN, assignable a un grup CF_3 i que podria suggerir l'addició del grup trifluoroacetat, contrarió de la sal de diazoni, al doble enllaç.

Com que el pal·ladacicle **7** es va mostrar massa actiu en l'addició de nucleòfils, es va canviar el catalitzador per acetat de pal·ladi 10 mol % i es va repetir la reacció en *tert*-butanol anhidre, tal i com es mostra a l'**Esquema 59**.



Esquema 59 Preparació de **50** en *tert*-butanol anhidre usant acetat de pal·ladi.

En aquestes condicions es va aconseguir sintetitzar i purificar el producte **50** amb un rendiment del 30 % (**Taula 16**, entrada 6), aquest rendiment és similar al que s'havia aconseguit amb el pal·ladacicle **7** usant *tert*-butanol no anhidre. La diferència principal és que no es va detectar producte d'addició d'aigua **55**, ni cap altre producte identificable a la part restant del cru de reacció, tot i que s'havia consumit tota la sal **42**. Les proves de ^{19}F -RMN de la part restant del cru, van mostrar un senyal similar a l'observat pel producte d'addició no identificat de la reacció anterior, amb el pal·ladacicle **7** en *tert*-butanol anhidre. Això podia fer pensar que hi va haver també addició de l'anió trifluoroacetat.

Les condicions detallades de tots els assajos amb el 4-vinilanisole s'han recollit a la **Taula 16**.

Taula 16 Resum de les condicions de reacció entre **42** i el 4-vinilanisole.^a

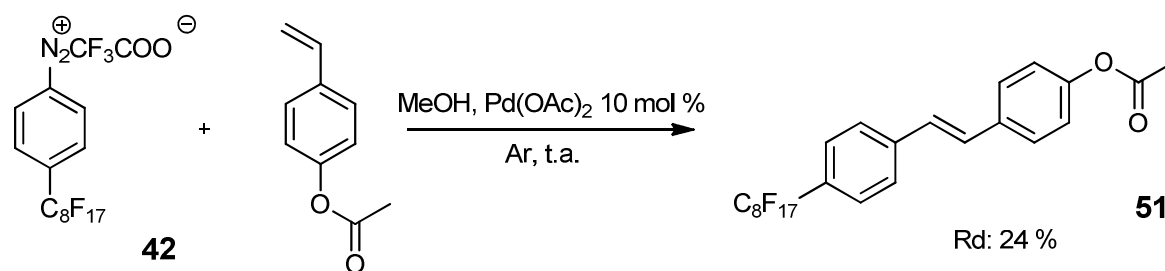
Entrada	Font de pal·ladi	Dissolvent	t (min)	Rendiment (%)
1 ^b	Pd(OAc) ₂ (10 mol %)	MeOH	30	53 (40) + 4-vinilanisole
2 ^c	Pal·ladacicle 7 (1 mol %)	MeOH	15	53 (60) + 4-vinilanisole
3 ^b	Pd(OAc) ₂ (10 mol %)	^t PrOH	15	54 (8) + 4-vinilanisole
4 ^c	Pal·ladacicle 7 (1 mol %)	^t BuOH	60	50 (30) + 55 (45)
5 ^c	Pal·ladacicle 7 (1 mol %)	^t BuOH (anh.)	60	addició no identificat
6 ^c	Pd(OAc) ₂ (10 mol %)	^t BuOH (anh.)	60	50 (30) + addició no identificat

^aAtmosfera d'argó i t.a.

^bRelació molar **42**:alquè 1:5.

^cRelació molar **42**:alquè 1:1.2.

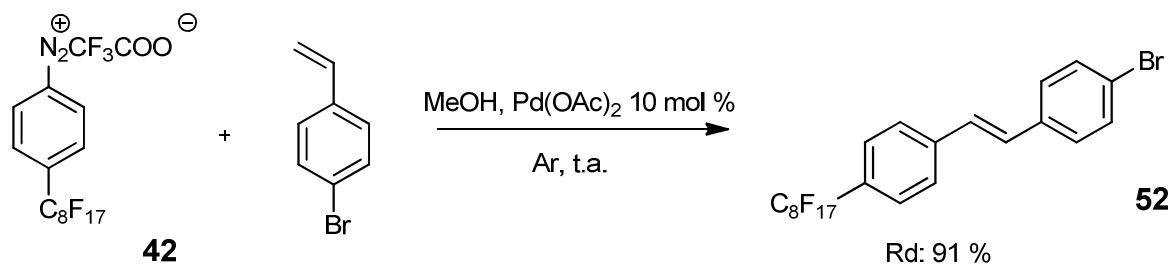
El següent dels estirens assajats en aquest estudi va ser el 4-acetoxiestirè, un alquè menys ric en electrons que el 4-vinilanisole. La reacció d'acoblament entre la sal de diazoni **42** i el 4-acetoxiestirè es va dur a terme en metanol, usant acetat de pal·ladi 10 mol %, en atmosfera d'argó i a temperatura ambient (**Esquema 60**).



Esquema 60 Síntesi de **51** per reacció entre la sal **42** i el 4-acetoxiestirè. Relació molar entre la sal de diazoni i el 4-acetoxiestirè 1:1.2 eq.

En aquestes condicions es va obtenir el producte **51**, al cap de 8 hores de reacció i amb un rendiment del 24 %.

El darrer derivat d'estirè emprat, en contraposició al 4-vinilanisole i al 4-acetoxiestirè, té el doble enllaç electrònicament empobrit ($\sigma_{\text{para}} = +0.232$) i es tracta del 4-bromoestirè. (**Esquema 61**).

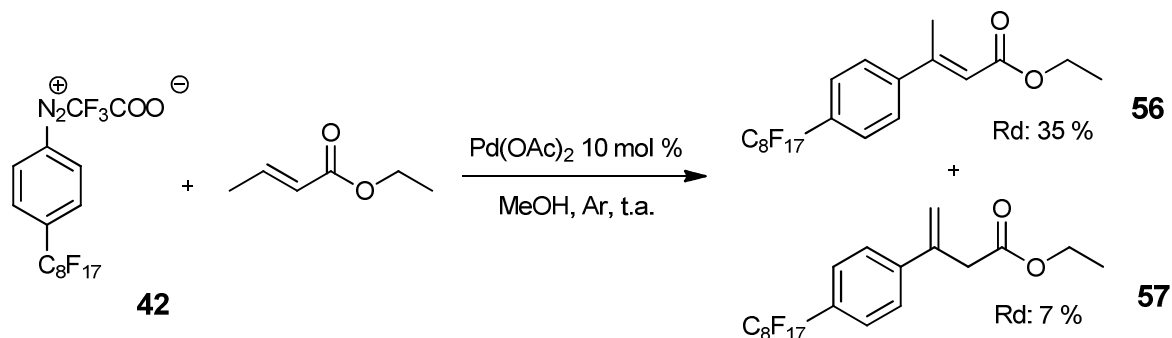


Esquema 61 Reacció entre la sal **42** i el 4-bromoestirè per a preparar **52**. Relació molar entre la sal de diazoni i el 4-bromoestirè 1:1.2 eq.

La primera prova es va fer usant l'acetat de pal·ladi al 10 mol %, al cap de 2 hores de reacció es va obtenir el producte **52** amb un 91 % de rendiment. La reacció va repetir-se però disminuint la quantitat de catalitzador fins l'1 mol %, també durant 2 hores. El resultat fou un rendiment del 85 % del producte **52**.

3.3.6. Síntesi d'un alquè altament fluorat trisubstituit.

Fins aquest punt, tots els alquens escollits presentaven un únic substituent al doble enllaç, però com que hi ha descrites força arilacions d'alquens 1,2-disubstituits^{92,94} que donen lloc a productes d'acoblament amb el doble enllaç trisubstituit, es va voler provar. L'alquè escollit va ser el *trans*-crotonat d'etil ja que és similar a l'acrilat d'etil, que tan bon resultat havia donat, i a més és l'opció menys impedida possible (**Esquema 62**).



Esquema 62 Reacció entre la sal de diazoni **42** i el *trans*-crotonat d'etil catalitzat per Pd en metanol.

La reacció va funcionar raonablement bé usant metanol com a dissolvent, acetat de pal·ladi al 10 mol % com a catalitzador, una relació molar **42**:alquè 1:4, atmosfera inerta i a temperatura ambient, obtenint-se una mescla dels isòmers **56** (35 %) i **57** (7 %). L'anàlisi per ¹H-RMN (**Figura 20**) va ser clau la seva identificació del producte **57**; a l'espectre

⁹⁴ Pastre, J. C.; Correia, C. R. D. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1217.

s'observen els senyals de dos àtoms d'hidrogen en posició olefínica a 5.37 i 5.63 ppm (vermell i verd) i el protons del grup CH₂ α-carbonílic a 3.53 ppm (taronja).

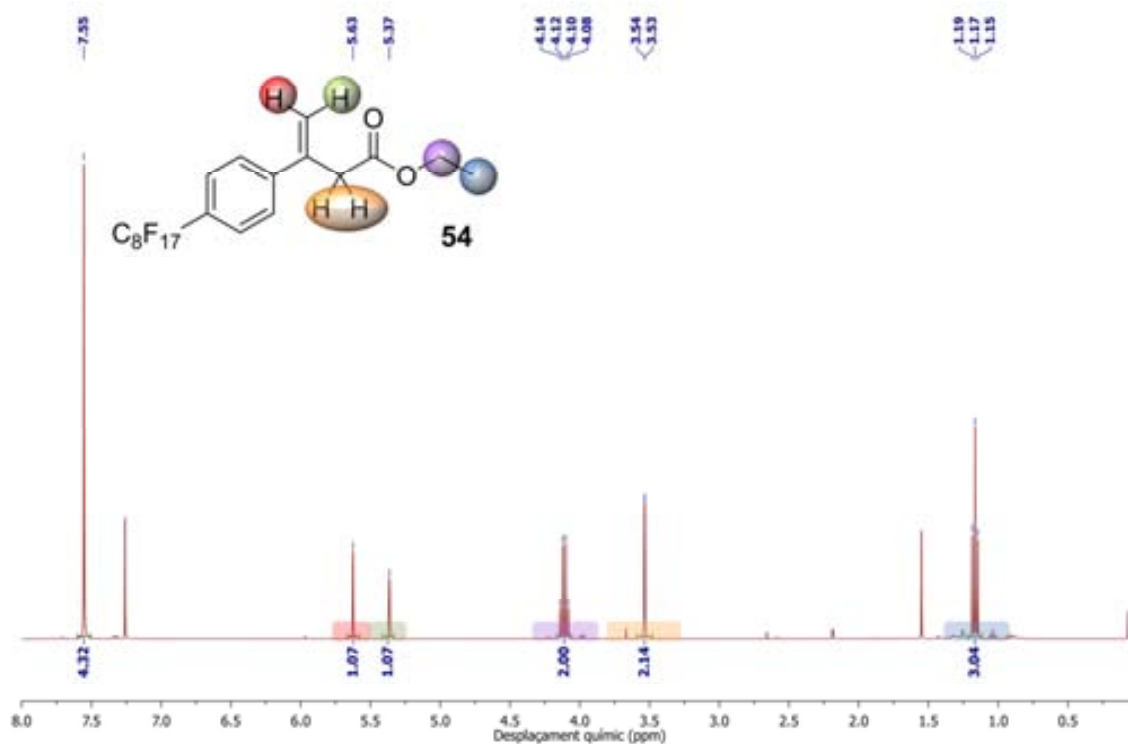


Figura 20 Espectre d'¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) del compost **57**.

Un cop identificat el producte **57** es van cercar coincidències en la bibliografia que avalessin la formació d'aquest isòmer⁹⁵ i, efectivament, es tractava d'un fenomen descrit prèviament per a sistemes similars.

Amb la finalitat d'estudiar la reactivitat del pal·ladacicle **7** i, eventualment augmentar el rendiment, es va repetir la reacció en les mateixes condicions però canviant l'acetat de pal·ladi 10 mol % per pal·ladacicle **7** 1 mol %. Amb aquest catalitzador no hi va haver conversió.

3.3.7. Els cristalls líquids i les substàncies altament fluorades, el cas de **50**

Un cristall líquid és una substància que es troba en un estat d'agregació intermedi entre un sòlid cristal·lí i un líquid isotròpic; presenten l'ordenació d'un sòlid cristal·lí però són fluids

⁹⁵ a) Alacid, E.; Nájera, C. *Arkivoc*, **2008**, *viii*, 50. b) Loiseleur, O.; Hayashi, M.; Keenan, M.; Schmees, N.; Pfaltz, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 16.

com un líquid.⁹⁶ Els cristalls líquids termòtrops assoleixen aquesta fase mesògena escalfant el sòlid cristal·lí o refredant el líquid isotròpic, ja que es tracta d'un procés reversible. És quan es troben en aquest estat mesogen quan exhibeixen les seves propietats úniques, la més característica de les quals és la desviació de la llum polaritzada. Aquesta propietat s'usa per detectar-los i els dona aplicabilitat en camps tan amplis com la fotònica,⁹⁷ el diagnòstic mèdic,⁹⁸ i els monitors LCD.⁹⁹

Per estudiar els cristalls líquids s'usen majoritàriament tres tècniques: la microscòpia amb llum polaritzada, la calorimetria diferencial d'escombratge i la difracció de raig X de la mesofase (POM, DSC i XRD per les seves sigles en anglès).

La microscòpia amb llum polaritzada (POM) consisteix, tal com el seu nom indica, en l'observació de la mostra sota el microscopi òptic, dotat de placa calefactora i dos filtres polaritzadors. El primer polaritzador es situa entre la font de llum i la mostra, mentre que el segon s'emplaça entre la mostra i l'observador, rotat 90° respecte el primer. La mostra s'escalfa a una velocitat controlada (sovint 10 °C·min⁻¹) fins que s'observa el canvi de fase, si aquesta fase és mesògena la llum polaritzada serà desviada i arribarà a l'observador. Posteriorment es segueix escalfant fins aconseguir la transformació total en líquid isotròpic, incapaç de desviar la llum (la mostra s'observa totalment fosca). Addicionalment, es pot comprovar la fluïdesa de la mesofase aplicant esforç mecànic sobre la mostra i observant com es mou la mostra. És la tècnica hegemònica per a la caracterització preliminar dels compostos mesògens.

La calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) és una tècnica termoanalítica que detecta canvis de fase a partir de la variació d'entalpia intrínsecament lligada a l'esmentat procés a diferents temperatures. La mostra i una referència s'escalfen o refreden a la vegada i les entalpies observades s'obtenen de la comparació dels diferents comportaments entre la mostra i la referència. D'aquesta manera, mesurant els flux de calor necessari per a mantenir la mostra i la referència a la mateixa temperatura es determina la quantitat de calor absorbida o emesa per la mostra.

Típicament, les variacions d'entalpia associades al canvi de fase sòlid-mesofase ronden entre 30 i 50 kJ·mol⁻¹, els valors són molt més petits quan el canvi és entre la mesofase i el

⁹⁶ Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H-W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Volume 1: *Fundamentals*. **1998**.

⁹⁷ Coles, H.; Morris, S. *Nature Photon.* **2010**, 4, 676.

⁹⁸ Takahashi, Y. Hazawa, M.; Takahashi, K.; Nishizawa, A.; Yoshizawa, A.; Kashiwakura, I. *Invest. New Drugs*, **2011**, 29, 659.

⁹⁹ Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., **2006**.

líquid, amb valors d'1-2 kJ·mol⁻¹ per les fases nemàtiques i de 4-6 kJ·mol⁻¹ per les esmèctiques.

Per evitar falses lectures derivades del procés de purificació o cristal·lització, les mostres són sotmeses a un primer cicle d'escalfament-refredament, que s'anomena esborrament tèrmic, abans de començar l'anàlisi.

Quan les mesofases es presenten tant en el cicle d'escalfament com en el de refredament s'anomenen mesofases enantiòtropes. Contràriament, si ho fan només durant el cicle de refredament s'anomenen monòtropes i són inestables.

La difracció de raigs X (XRD) és la tècnica que més informació aporta, donant dades sobre l'organització supramolecular i el tipus de mesofase.

Les tres tècniques són complementàries i es treballen conjuntament per oferir a l'investigador una visió més precisa del comportament mesogen de la substància estudiada.

Una característica estructural comuna de moltes substàncies que presenten comportament mesogen, és la presència de llargues cadenes hidrocarbonades i polifluorades moltes vegades lligades a anells aromàtics. Aquestes unitats subestructurals són capaces d'exercir interaccions intermoleculars dèbils tipus forces de van der Waals i interaccions π - π *stacking* que poden donar lloc a l'ordenació molecular i la generació de mesofases. Com que algunes de les molècules sintetitzades durant aquest treball compleixen els requeriments per a ser candidates potencials a cristall líquid, es van sotmetre a estudi amb les tècniques de POM i DSC.

El compost **50** es va observar amb un microscopi dotat de placa calefactora i polaritzadors, essencialment un POM rudimentari. El sòlid blanc es va començar a escalfar fins que al voltant dels 130 °C es va observar un fenomen de fusió parcial i, en conseqüència, es van fer servir els dos filtres polaritzadors. La textura observada és interessant i podria correspondre a una mesofase (**Figura 21**).



Figura 21 Micrografia de la possible mesofase de **50** vista al microscopi de llum polaritzada a 145 °C.

Es pot observar com hi ha zones que sí desvien la llum polaritzada formant mosaics i zones fosques. Es va aplicar pressió mecànica per corroborar que, efectivament, existia fluïdesa. La mostra es va seguir escalfant fins els 170 °C, punt en el qual va tenir lloc la fusió total i es va perdre tota textura (punt d'aclariment).

Un cop observada la textura es va procedir a fer l'anàlisi DSC de la mostra. En un segon cicle d'escalfament-refredament es va obtenir el termograma següent (**Figura 22**):

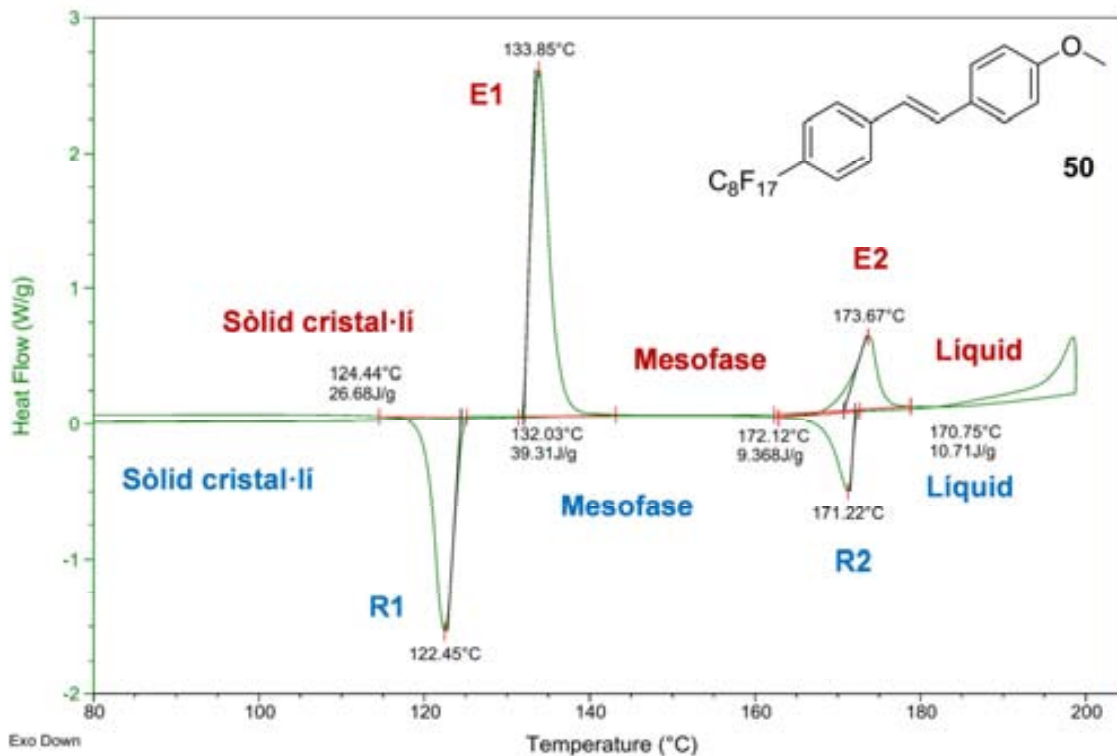


Figura 22 Termograma DSC de **50**. Corba d'escalfament (superior) i de refredament (inferior) a una velocitat de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Després de l'habitual esborrament tèrmic, en el segon cicle d'escalfament s'observa a $133.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ una lectura molt energètica, indicant que el sòlid ha passat a ser una fase fluida que manté l'organització de les molècules, formant-se la mesofase.

Aquest procés porta associada una entalpia de $24.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($5.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), característica de transicions cristall-mesofase. La següent lectura la trobem a $173.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, porta associada una entalpia de $6.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1.6\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) i correspondria al canvi de mesofase a líquid isòtrop, essent l'energia involucrada també coherent amb el tipus de procés. Finalment s'observa una tendència ascendent de la corba a temperatures superiors a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, amb un lleu pendent, que podria correspondre a l'inici de la descomposició del compost. Per confirmar-ho s'hauria d'haver realitzat una anàlisi termogravimètrica (TGA, per les sigles en anglès).

Durant l'etapa de refredament s'observa la formació de la presumpta mesofase a $171.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, amb una energia associada de $5.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1.4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), i el canvi a sòlid a $122.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, amb una entalpia de $16.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($4.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Com es pot observar, la presumpta mesofase s'observa tant en la corba d'escalfament com en la de refredament i, conseqüentment, podem classificar-la com enantiòtropa.

Amb les proves realitzades es va confirmar al laboratori que la mostra era un cristall líquid, no obstant, és necessari recolzar-ho per POM (de millor qualitat) el tipus de mesofase i confirmar-la per XRD. Aquests experiments encara no s'han dut a terme.

3.4. Estudi mecanístic

En aquest apartat s'intenta, tal com queda reflectit en els objectius, donar resposta a la pregunta de si el fet de treballar amb sals de diazoni altament fluorades podia afectar al mecanisme de la reacció de Matsuda-Heck. El mecanisme canònic es troba àmpliament explicat en la introducció del capítol 1 i, per evitar redundàncies, només es farà referència als elements clau, assumint el coneixement de la resta. Addicionalment, es va voler determinar si hi havia diferències mecanístiques significatives entre l'ús d'acetat de pal·ladi i l'ús del pal·ladocicle **7**. Com que els resultats obtinguts van ser força diferents es tractaran els dos catalitzadors per separat.

L'estudi mecanístic es va dissenyar i realitzar en col·laboració amb l'Anna Roglans, de la Universitat de Girona (UdG), usant l'equipament de la UdG. Es vertebrava al voltant de la idea de dur a terme la reacció d'acoblament i anar-ne analitzant alíquotes a mesura que passa el temps amb un espectròmetre de masses.¹⁰⁰ Per a poder analitzar de forma ràpida l'alíquota, aquesta s'injecta de forma directa i s'ionitza en electroesprai (ESI) per evitar una excessiva fragmentació. D'aquesta manera s'intentarà detectar els intermedis clau de la reacció i, basant-se en ells, reconstruir el cicle catalític i comparar-lo amb el descrit.¹⁰¹

La reacció triada per a fer-ne el seguiment mecanístic es mostra a l'**Esquema 49**, correspon a l'acoblament entre la sal **42** i l'acrilat de *t*-butil, i es va escollir per la seva velocitat: suficientment elevada com per analitzar tot el cicle, però no prou com per evitar la detecció dels primers estadis. També era essencial el fet que es produís de forma única el producte desitjat i, a més, era una de les que més s'havia estudiat, ja que es tracta de la reacció que va ser usada per a optimitzar les condicions catalítiques.

Per a poder atrapar i identificar totes les espècies, fos quina fos la seva càrrega, es van analitzar els resultats tant del mode ESI (+) com del ESI (-). I per a confirmar la identitat d'algunes es va recórrer a l'anàlisi d'alta resolució.

¹⁰⁰ Cole, R. B. *Electrospray Ionization Mass Spectroscopy. Fundamentals, Instrumentation and Applications*; Wiley-Interscience, **1997**.

¹⁰¹ (a) Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559. (b) Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514.

El primer pas que es va realitzar va ser l'avaluació de la resposta de l'equip a les espècies conegudes: reactius i productes.

Es van injectar la sal de diazoni **42** i el producte **44**, per separat, a l'espectròmetre de masses dissolts en metanol. L'anàlisi en mode ESI (+) va detectar el catió de **42** ($[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$) a $m/z = 522.9$ i l'adducte del producte **44** amb sodi ($[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)\text{Na}]^+$) a $m/z = 645.0$, també es va detectar el producte d'hidròlisi de **44** protonat ($[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)\text{H}]^+$) a $m/z = 567.0$.

Una vegada ubicats tant reactiu com producte es va prosseguir amb la detecció dels intermedis d'addició oxidant.

3.4.1. Estudi mecanístic usant acetat de pal·ladi com a catalitzador

Identificació dels intermedis d'addició oxidant

L'experiment per a detectar els intermedis d'addició oxidant es va dur a terme mesclant la sal de diazoni **42** amb un 20 % d'acetat de pal·ladi, en el sí de metanol i injectant-ho a l'espectròmetre ràpidament. La quantitat de catalitzador va ser incrementada deliberadament, respecte la usada en la preparació dels producte d'acoblament, a fi d'augmentar la concentració de les espècies intermèdies.

L'intermedi $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{Pd}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ va detectar-se, en mode ESI (+), a $m/z = 682.8$ i es va identificar de forma unívoca per ESI(+)-TOF d'alta resolució ($m/z = 682.9707$) (**Figura 23**).

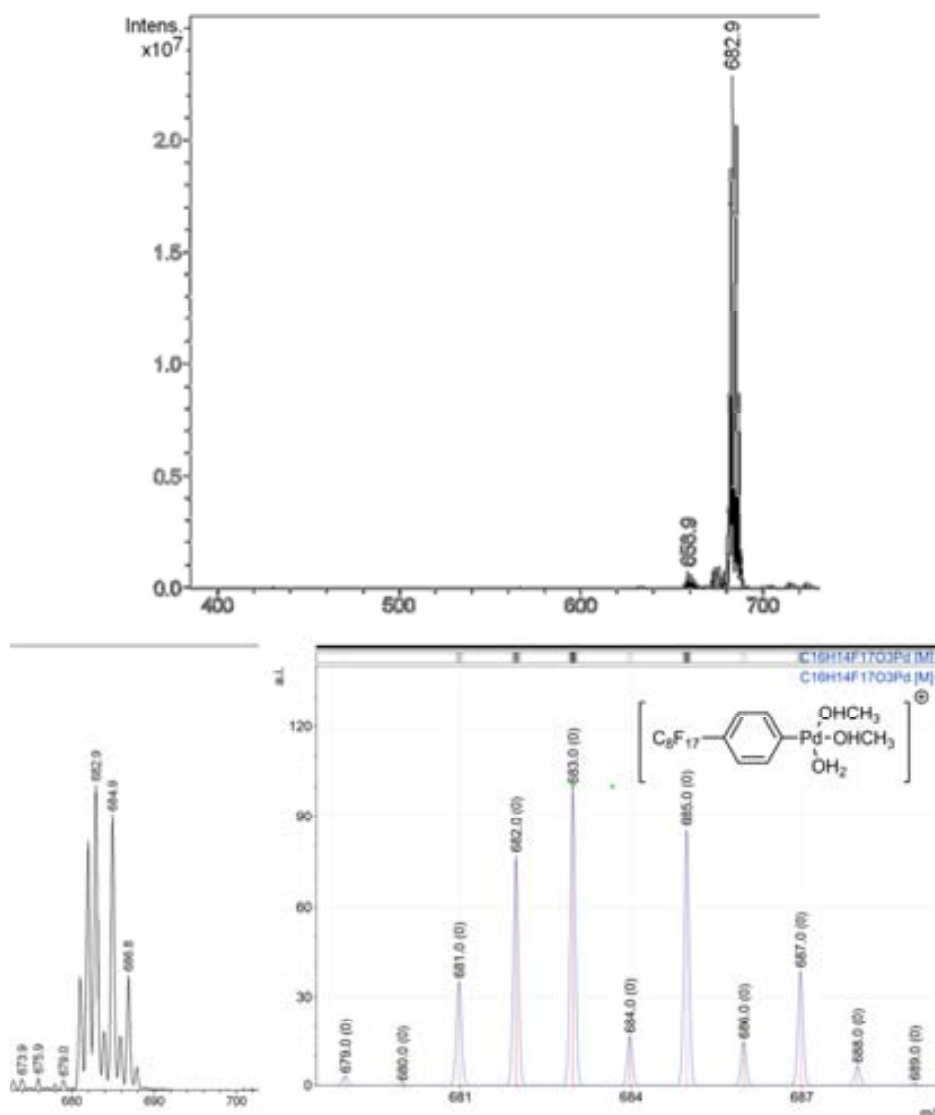


Figura 23 Espectre de masses de la mescla de **42** + 20 % d'acetat de pal·ladi (superior). Detall del senyal corresponent a l'intermedi d'addició oxidant a m/z 682.9 (inferior esquerra) i la seva distribució isotòpica prevista (inferior dreta).

Per la mateixa mescla també es van detectar, en mode ESI (-), altres intermedis d'addició oxidant: $[C_8F_{17}C_6H_4PdCH_3COO][CF_3COO]^-$ (o $[C_8F_{17}C_6H_4PdCF_3COO][CH_3COO]^-$) a m/z = 773.1 i l'intermedi $[C_8F_{17}C_6H_4PdCF_3COO][CF_3COO]^-$ a m/z = 826.9 (**Figura 24**). Aquests intermedis provenen de l'intercanvi de lligands sobre el Pd entre els lligands acetat del catalitzador i el contraió TFA⁻ de la sal de diazoni.

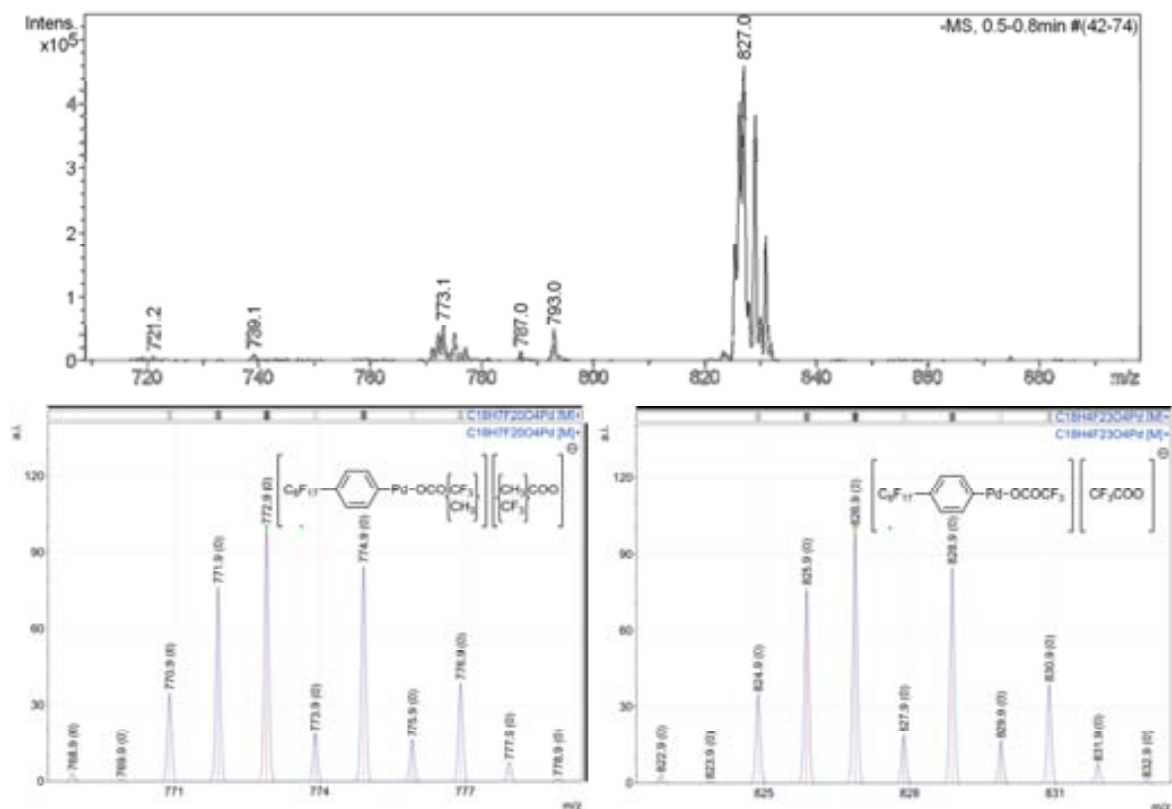


Figura 24 Espectre de masses de la mescla de **42** + 20 % d'acetat de pal·ladi on s'aprecien els senyals a m/z 773.1 i 826.9 (superior). Distribució isotòpica teòrica dels intermedis d'addició oxidant $m/z = 773.1$ (inferior esquerra) i $m/z = 826.9$ (inferior dreta).

Per confirmar que l'espècie $m/z = 826.9$ contenia dues unitats de trifluoroacetat (i no cap altra combinació de lligands/dissolvents), es va mesclar **42** amb un 20 % de trifluoroacetat de pal·ladi, enlloc d'acetat de pal·ladi, detectant-se, en efecte, l'espècie $m/z = 826.9$. Com que l'únic lligand/contraió present en el medi era el TFA^- queda demostrat que l'intermedi en conté dues unitats.

Malauradament no es va poder detectar cap espècie que encara mantingués el nucleòfug (N_2) a l'esfera de coordinació del metall. No obstant, això era d'esperar ja que, fins on es té coneixement, no ha estat mai detectat per sistemes similars usant aquesta tècnica.

Identificació dels intermedis d'inserció migratòria

Aquest tipus d'intermedis són difícils de detectar ja que el seu temps de vida és molt curt; la reacció evoluciona ràpidament mitjançant la β -eliminació. Ara bé, quan la mescla de sal **42** i acetat de pal·ladi anterior va ser analitzada després d'afegir-hi l'olefina, es va detectar, en mode ESI (-), una espècie molt prometedora a $m/z = 841.0$ que podria correspondre a

l'intermedi d'addició $[C_8F_{17}C_6H_4PdC_9H_{11}O_4F_3]^-$, representada a la **Figura 25**. Com s'aprecia a la **Figura 25** la detecció concorda perfectament amb el patró de distribució isotòpica teòric.

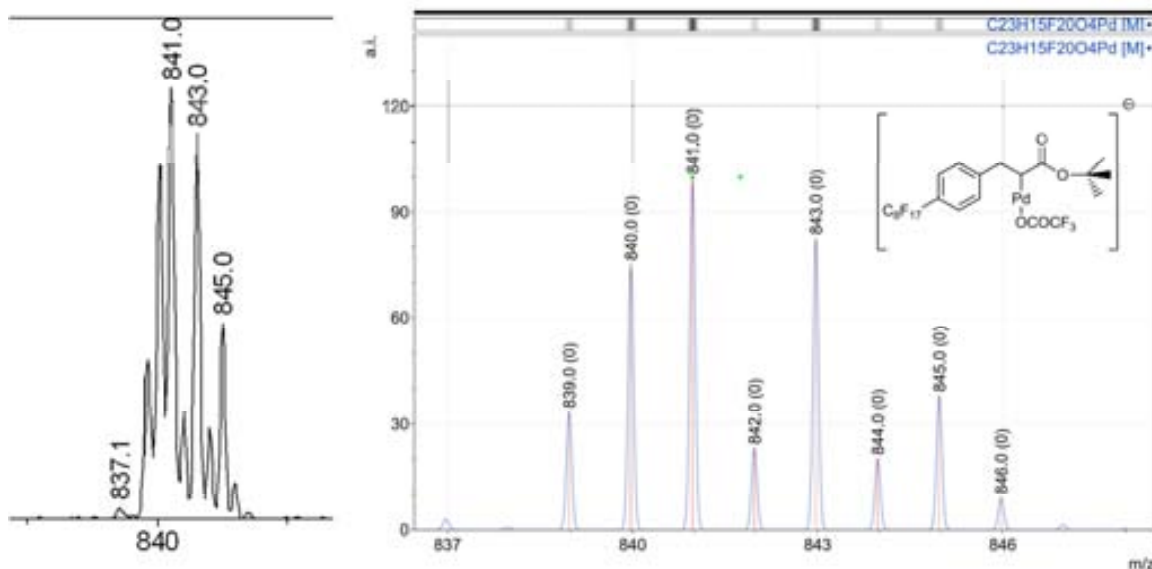


Figura 25 Espectre de masses de la mescla de reacció **42** + 20 % acetat de pal·ladi + olefina. Detall del senyal a $m/z = 841.0$ del possible intermedi d'inserció-migració (esquerra) i la seva predicció teòrica (dreta).

Per a comprovar que aquest valor de m/z detectat no correspongués a una altra espècie (fals positiu) es va repetir el procés però substituint l'acrilat de *tert*-butil per acrilat d'etil. L'anàlisi homòloga, també en mode ESI (-) va revelar la presència d'una espècie a $m/z = 813.0$, presumiblement $[C_8F_{17}C_6H_4PdC_7H_7O_4F_3]^-$ (**Figura 26**).

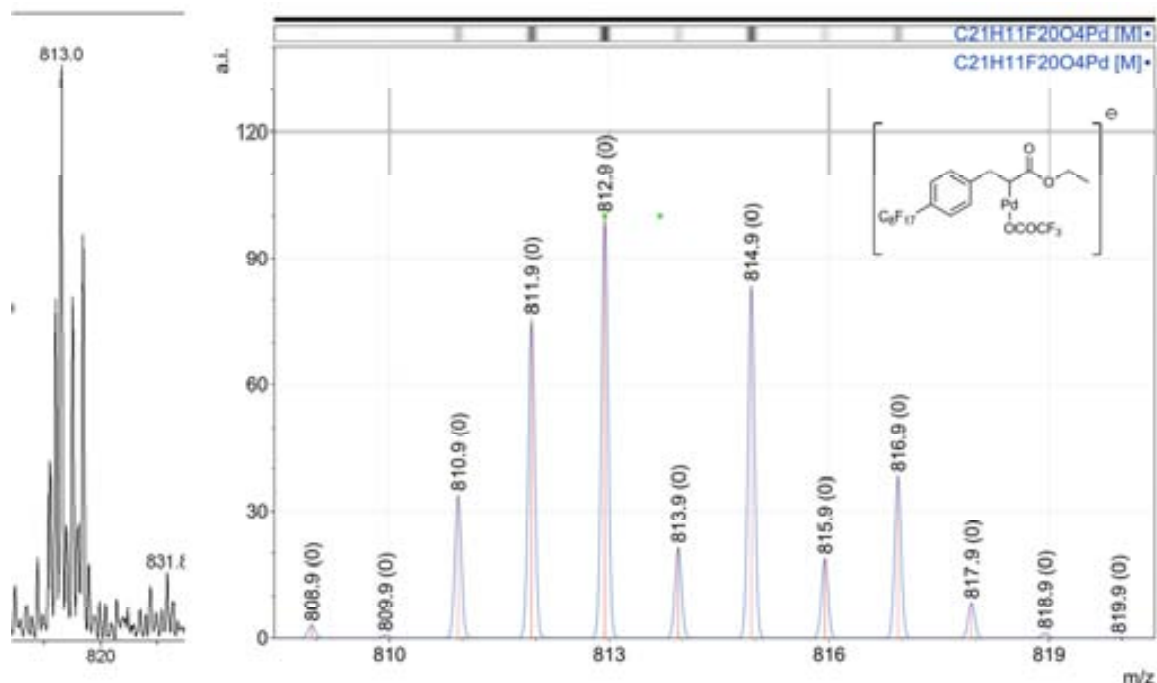
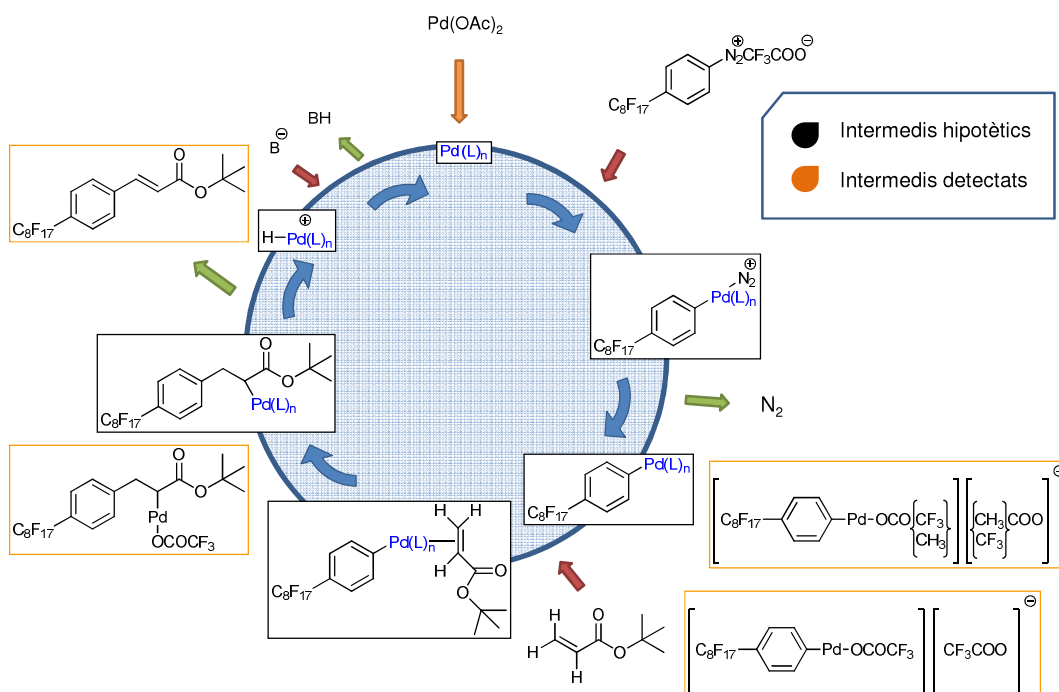


Figura 26 Detall del suposat intermedi d'inserció-migració a $m/z = 813.0$, en l'espectre de masses d'una mescla de reacció de **42**, 20 % acetat de pal·ladi i acrilat d'etil (esquerra) i la seva distribució isotòpica teòrica (dreta).

De la mateixa manera que va ocórrer amb els altres intermedis, la distribució isotòpica detectada coincideix amb la teòrica, com es pot apreciar a la **Figura 26**. La detecció d'aquest intermedi d'inserció per a la reacció amb acrilat d'etil reforça, en gran mesura, l'assumpció que l'espècie corresponent a $m/z = 841.0$ es tracta de l'intermedi d'inserció-migració per a la reacció d'estudi.

Els intermedis clau detectats permeten reconstruir el mecanisme seguit per la reacció (**Esquema 63**), que coincideix amb el mecanisme canònic (**Esquema 13**) ja descrit. Aquest fet és rellevant ja que demostra que, tot i la singularitat de les espècies altament fluorades, la sal **42** es comporta com la resta de sals de diazoni quan s'usa acetat de pal·ladi.



Esquema 63 Adaptació del mecanisme canònic a la reacció estudiada i intermedis detectats.

3.4.2. Estudi mecanístic usant el pal·ladacicle 7 com a catalitzador

L'estudi mecanístic descrit al punt anterior es va repetir usant el pal·ladacicle 7, en substitució de l'acetat de pal·ladi. Els resultats obtinguts no va ser tan esclaridors, però presenten força interès atesa la seva raresa.

La formació de nombroses espècies multinuclears va dificultar molt la interpretació dels resultats, no obstant, es van poder detectar dues espècies rellevants en analitzar la mescla de la sal de diazoni 42 amb un 20 % del pal·ladacicle 7. Les dues eren atribuïbles, presumiblement, a intermedis d'addició oxidant sobre el pal·ladacicle 7, que experimentava una divisió del clúster binuclear de pal·ladi, i es va detectar en mode ESI (-) (**Figura 27**). El primer intermede es va detectar amb un valor de m/z de 899.9 i podria correspondre a l'espècie $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{COO})\text{Cl} - \text{H}^+]$. Per a la identificació d'aquest primer intermede va ser molt rellevant el canvi en la distribució isotòpica que aporta el clor. Això es deu a que el clor presenta dos isòtops en quantitats significatives: el ^{35}Cl (76 %) i el ^{37}Cl (24 %). El segon intermede es va detectar a $m/z = 975.9$ i encaixava amb l'espècie $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{COO})_2 - \text{H}^+]$.

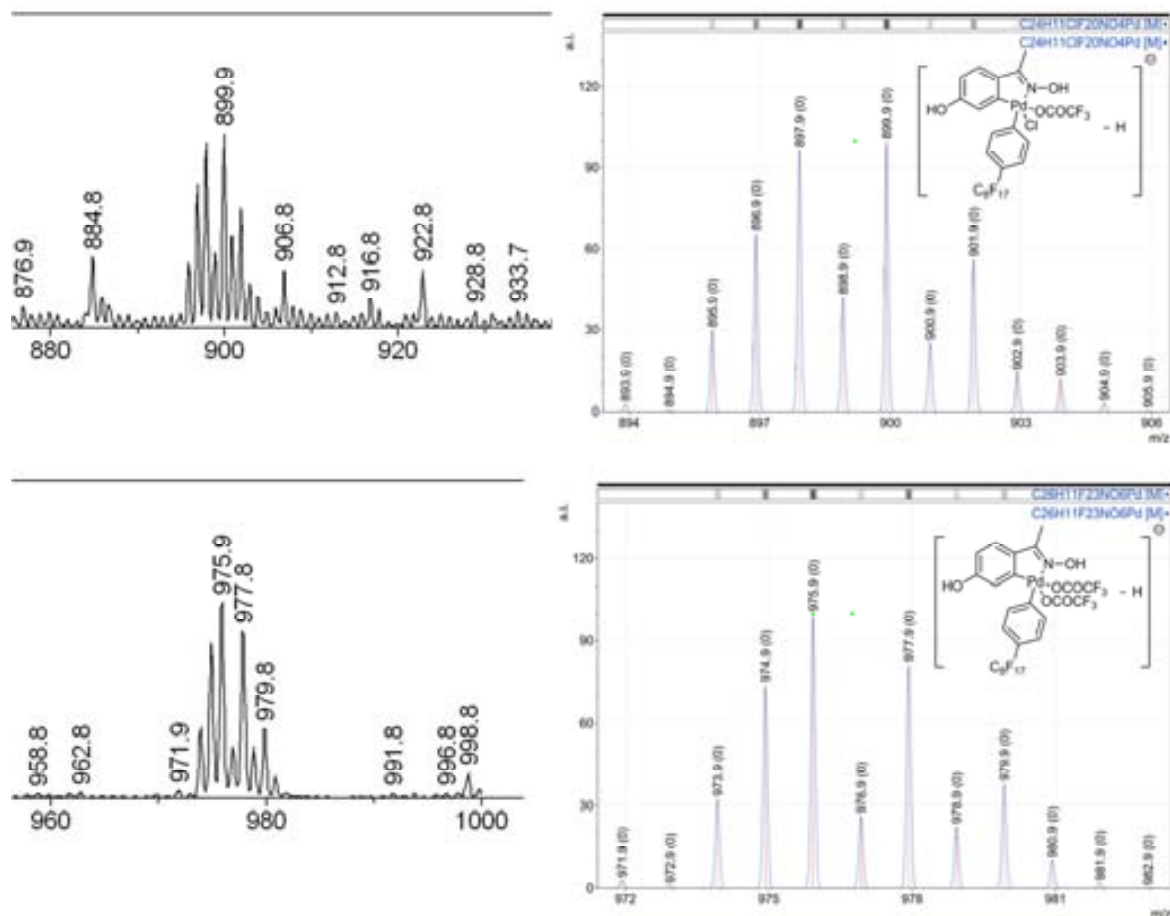


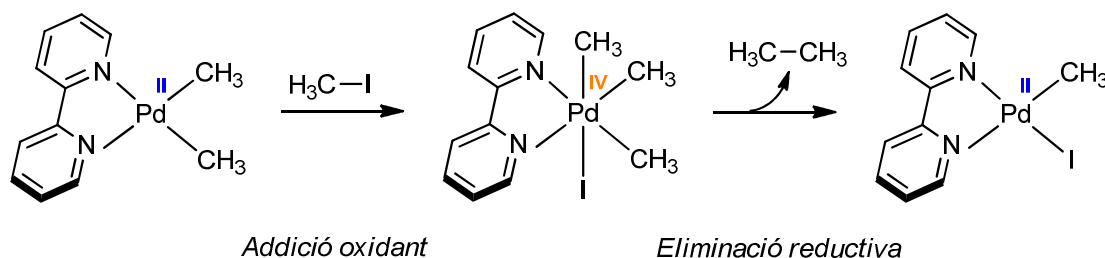
Figura 27 Espectres de masses dels intermedis detectats per a la mescla de **42** i 20 % de pal·ladacicle **7**. Detall del senyal a $m/z = 899.9$ i la seva distribució isotòpica teòrica corresponent a l'estructura proposada (superior). Detall del senyal a $m/z = 975.9$ i la seva distribució isotòpica teòrica corresponent a l'estructura proposada (inferior).

Posteriorment, es va repetir l'experiment sotmetent els dos intermedis a una fragmentació posterior a la ionització ESI per corroborar-ne l'estructura. Per tots dos intermedis es va observar la pèrdua d'una unitat de CF_3COOH en la fragmentació. Malauradament, l'espècie resultant de la pèrdua d'àcid trifluoroacètic no es va poder identificar per cap dels dos intermedis fragmentats.

Si acceptem que les estructures postulades són correctes, estaríem davant de dues espècies de Pd (IV). La catàlisi mitjançant pal·ladi en estat d'oxidació que fluctua entre (II) i (IV) va postular-se *a posteriori* de la catàlisi amb pal·ladi (0)/(II), és per això que no existeix un gran nombre d'evidències concloents. No obstant això, els treballs de Canty¹⁰² van demostrar que

¹⁰² Bayler, A.; Canty, A. J.; Edwards, P. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2000**, 3325.

els complexos de pal·ladi (II) adicionaven de forma oxidativa halurs d'alquil, donant lloc a complexos de pal·ladi (IV) estabilitzats per biperidines (**Esquema 64**). Muñiz¹⁰³ i col·laboradors també van realitzar valuosos estudis amb espècies de Pd (IV), de forma pionera al nostre país.



Esquema 64 Addició oxidant sobre un compost de pal·ladi (II) i posterior eliminació reductiva del complex de pal·ladi (IV). Síntesi pionera de Canty i col.

La possibilitat d'allotjar fins a 6 lligands simultàniament a l'esfera de coordinació del metall obre la porta a noves possibilitats sintètiques que podrien transcendir la formació d'enllaços C-C.

Seguint amb l'estudi mecanístic, en afegir l'olefina a la mescla de sal de diazoni **42** i 20 % de pal·ladaicle **7**, no es van identificar més intermedis, els quals haurien ajudat a elucidar més etapes mecanístiques.

Cal remarcar que una vegada finalitzada la reacció (detecció del producte final) encara s'observaven les espècies d'addició oxidant a $m/z = 899.9$ i $m/z = 975.9$, això podria significar que no constitueixen un intermedi del cycle catalític.

3.4.3. Nanopartícules de pal·ladi

Darrerament la presència de les nanopartícules en l'escenari químic ha crescut exponencialment, i no es tracta tan sols d'una curiositat. Les nanopartícules tenen nombroses aplicacions tecnològiques en camps molt diversos.¹⁰⁴ Per a nombroses reaccions químiques es creu que la formació de nanopartícules (NPs) metàl·liques té un important efecte.

Concretament, per a les reaccions d'acoblament catalitzades per pal·ladi estudiades, es creu que les NPs de Pd (0) tenen una funció catalítica destacada.¹⁰⁵ És per això que es va voler veure si es formaven nanopartícules metàl·liques en algunes de les reaccions que constitueixen el present estudi.

¹⁰³ Muñiz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2.

¹⁰⁴ Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*; WILEY-VCH, **2010**.

¹⁰⁵ (a) de Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2006**, 421. (b) Rocaboy, C.; Gladysz, J. A. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1993.

Per fer-ho va escollir-se, novament, la reacció de formació de **44** usant tant l'acetat de pal·ladi com el pal·ladacicle **7** com a catalitzadors. La càrrega de catalitzador es va incrementar fins a un 1 eq. per assegurar que, en cas de formar-se, hi haguessin suficient nanopartícules per ser observades. L'experiment consistia en aturar la reacció d'acoblament als 15 min, filtrar el cru i evaporar el dissolvent del filtrat resultant. Seguidament s'analitzaren, tant el sòlid filtrat com el sòlid obtingut en evaporar el dissolvent del filtrat, mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Així s'obtingueren les micrografies plasmades en la **Figura 28**, quan el Pd(OAc)₂ n'és el catalitzador, i les plasmades en la **Figura 29** i **Figura 30**, quan el catalitzador és el pal·ladacicle **7**. Usant aquestes micrografies i el *software* adequat es van elaborar els histogrammes del diàmetre que les acompanyen.

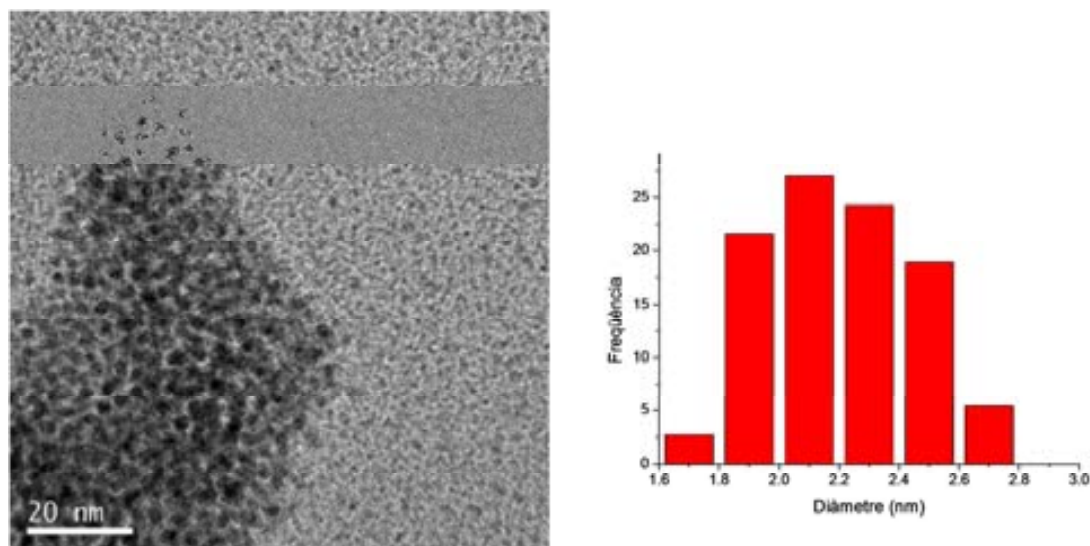


Figura 28 Imatge TEM del sòlid aïllat per filtració, als 15 min, del cru de la reacció de formació de **44** quan el Pd(OAc)₂ n'és el catalitzador (esquerra). Histograma del diàmetre de les nanopartícules observades (dreta).

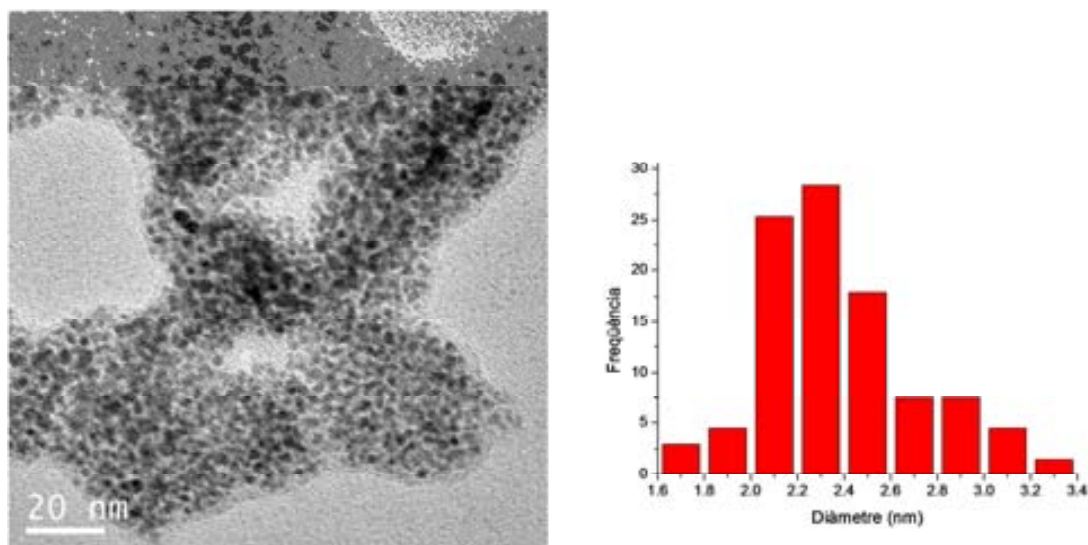


Figura 29 Imatge TEM del sòlid aïllat per filtració, als 15 min, del cru de la reacció de formació de **44** quan el pal·ladacicle **7** n'és el catalitzador (esquerra). Histograma del diàmetre de les nanopartícules observades (dreta).

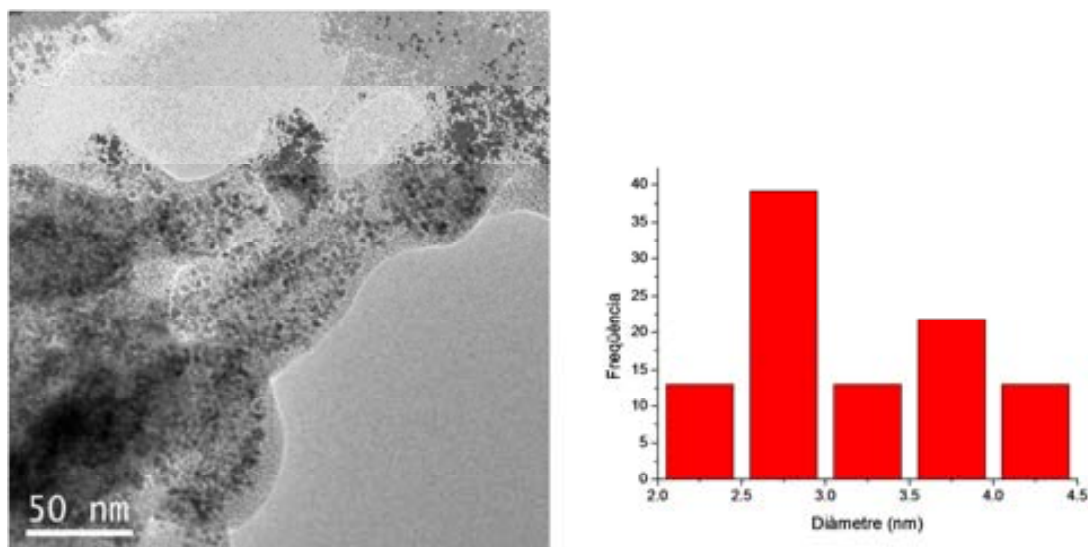
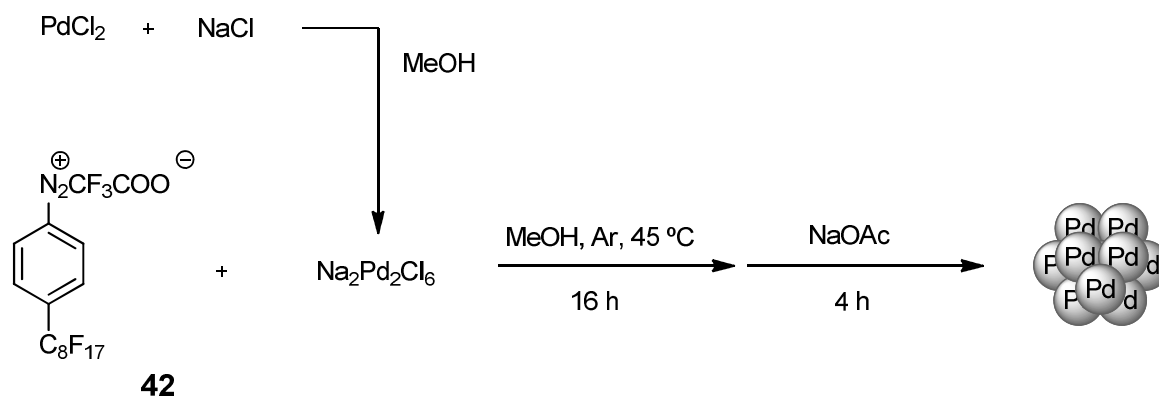


Figura 30 Imatge TEM del sòlid aïllat per evaporació del dissolvent, als 15 min, del cru de la reacció de formació de **44** quan el pal·ladacicle **7** n'és el catalitzador (esquerra). Histograma del diàmetre de les nanopartícules observades (dreta).

Les tres figures anteriors, juntament amb els corresponents histogrames, ofereixen una gran quantitat d'informació valuosa. En primer lloc, queda demostrada la presència de gran quantitat de nanopartícules en el transcurs de la reacció, tant quan es catalitza amb l'acetat de pal·ladi com quan es fa amb el pal·ladacicle **7**. En segon lloc, les mesures de la mida mostren que es tracten de nanopartícules molt petites, de l'ordre d'uns 2-3 nm independentment de la font de pal·ladi emprada. En tercer lloc, s'evidencia que l'evaporació del dissolvent propicia

una agregació major i una mida menys uniforme, a més de deixar les nanopartícules recobertes d'una matriu orgànica (tot i que això ja era d'esperar). Aquest és el motiu pel qual no es mostra la imatge corresponent a la mostra provinent de l'evaporació del dissolvent del filtrat quan s'usa acetat de pal·ladi.

Les NPs de Pd (0) es formen durant la reacció i necessiten ser estabilitzades per algun compost existent en el medi. Per això es volia veure si la sal pròpia sal de diazoni **42** podia ser l'estabilitzant en aquestes reaccions. Com que l'interès principal d'aquesta tesi no era l'estudi en profunditat de NPs, no es van dur a terme complexos estudis analítics sobre la naturalesa de les NPs formades ni del seu estabilitzant, sinó que es va dissenyar un experiment per determinar, tan sols, si **42** tenia capacitat per estabilitzar NPs de Pd (**Esquema 65**).



Esquema 65 Preparació de NPs de Pd a partir d'una sal inorgànica i la sal de diazoni **42**.

L'experiment consistia en reproduir un mètode per a la formació de NPs de Pd (per reducció d'una sal inorgànica amb metanol) però usant **42** com estabilitzant. Aquest mètode començava amb la preparació d'una espècie de Pd més soluble que el PdCl₂, el Na₂Pd₂Cl₆. Aquesta es va preparar suspensió, en una proporció equimolar, PdCl₂ i NaCl en metanol i es va deixar agitant durant 24 h. Posteriorment es va filtrar a través de llana de vidre i es va afegir més metanol. Sobre aquesta dissolució, i en atmosfera inerta, es van afegir 0.3 eq. de la sal diazoni **42** dissolta en metanol, es va escalfar la mescla fins a 45 °C i es va deixar agitant tota una nit. L'endemà es va forçar la precipitació de les NPs afegint 2 eq. de NaOAc, moment en el va aparèixer una gran quantitat de sòlid negre que es va filtrar i assecar.

Aquest sòlid negre va ser analitzat amb el microscopi electrònic, fotografiant-se un gran nombre de NPs de Pd (**Figura 31**).

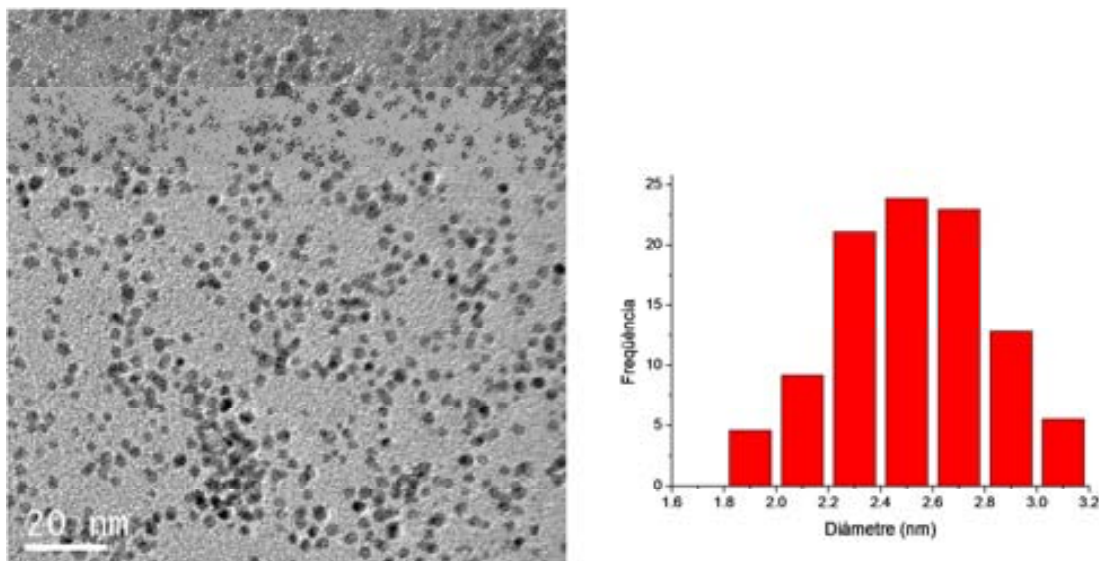


Figura 31 Imatge TEM del sòlid negre obtingut (esquerra). Histograma de les nanopartícules observades (dreta).

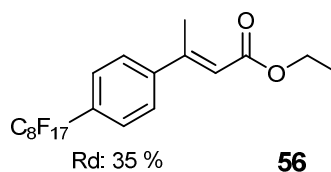
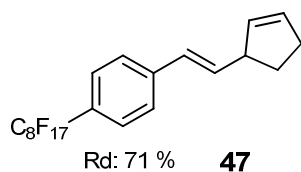
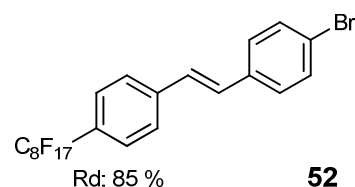
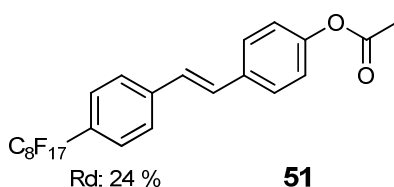
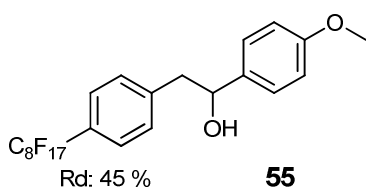
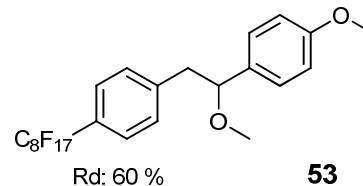
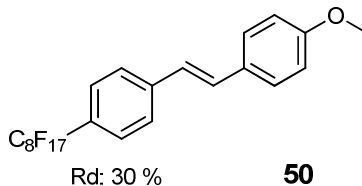
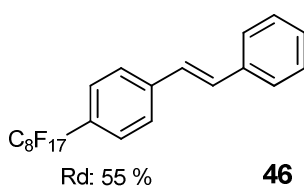
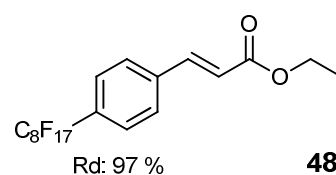
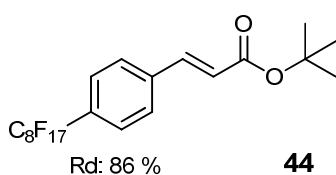
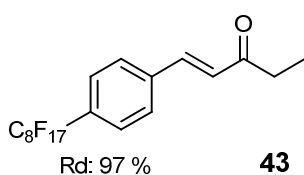
Aquest experiment va demostrar que la sal de diazoni **42** o, més probablement, algun compost resultant derivat, té la capacitat d'estabilitzar nanopartícules de Pd (0). Les nanopartícules obtingudes estaven ben disperses, no s'observaren agregacions destacables i presentaven una mida molt petita i uniforme, d'entre 2 i 3 nm.

Per a finalitzar el capítol, és convenient remarcar que els resultats obtinguts van ser publicats a la revista especialitzada *Tetrahedron*, del grup editorial Elsevier l'any 2013 amb la següent referència:

«Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Roglans, A.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8659»

4. Conclusions

- S'ha desenvolupat, per primer cop, un mètode per a la diazotització de l'anilina **39**, podent-se preparar i aïllar en forma sòlida i pura la corresponent sal de diazoni, **42**.
- S'ha adaptat i optimitzat la metodologia de la reacció de Matsuda-Heck per a la preparació de diverses famílies de compostos altament fluorats a partir de la sal de diazoni **42**.
- S'han sintetitzat, per primera vegada, els compostos altament fluorats funcionalitzats i/o funcionalitzables següents:



Els millors rendiments s'han obtingut amb els alquens més empobrits electrònicament com l'etilvinil cetona, els acrilats d'etil i de *tert*-butil i el 4-bromobenzè.

- S'ha avaluat el possible comportament mesogen del compost **50**.
- S'ha realitzat un estudi mecanístic en el que:

- S'han detectat de forma directa, usant ESI-MS, intermedis de reacció clau usant Pd(OAc)₂ com a catalitzador.
- S'han detectat indicis del que podrien ser dos compostos de Pd (IV), en el medi de reacció, quan s'usa el pal·ladacicle **7** com a catalitzador. Es creu que aquestes espècies no van ser responsables de la catàlisi.
- S'ha detectat la presència de nanopartícules de pal·ladi en el cru de reacció tant quan s'usa Pd(OAc)₂ com quan s'usa el pal·ladacicle **7** com a catalitzador. Aquestes NPs tenen una mida d'entre 2 i 3 nm i podrien actuar com a reserva d'àtoms de Pd (0), responsables de la catàlisi.
- Les NPs detectades podrien estar estabilitzades per la sal de diazoni **421** o pel propi producte final ja que, per una banda s'han sintetitzat NPs de Pd estabilitzades per la sal **42**, i per l'altra, hi ha estudis previs en el grup sobre l'estabilització de nanopartícules amb substàncies altament fluorades.¹⁰⁶

¹⁰⁶ Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; de Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584.

PART II:

**Colorants i pigments hidròfobs: derivats
d'azo compostos i d'antraquinona**

Introducció a la química del color

Aquesta segona part de la tesi gira al voltant dels colorants altament fluorats. Aquesta introducció a la química del color és comuna tant pel capítol 3 com pel 4. Pel que fa als compostos altament fluorats, s'introdueixen al capítol 2.

El color

Per entendre què és el color primer és necessari entendre alguns dels tipus d'interacció entre la matèria i la radiació: la dispersió, la reflexió i l'absorció.¹⁰⁷

La dispersió pot entendre's com una retenció temporal de la radiació per part dels corpuscles que formen les substàncies (àtoms, molècules, col·loides), amb una posterior reemissió en totes direccions. Per a corpuscles de mida petita (àtoms i molècules) respecte la longitud d'ona de la radiació, la interferència destructiva elimina la major part de la radiació reemesa, amb l'excepció d'aquella radiació que té una direcció igual a la de la radiació inicial; com a conseqüència, la trajectòria inicial no sembla alterada (dispersió Rayleigh). Quan la substància està formada per corpuscles de major mida (col·loides), la dispersió és suficientment accentuada com per a ser percebuda per l'ull humà. Un bon exemple d'aquest fenomen és el color blanc de la llet, el color blanc de la boira o el color dels gasos de combustió (efecte Tyndall).

La reflexió és el fenomen pel qual la direcció d'una ona electromagnètica, en un medi, canvia de direcció quan incideix sobre un segon medi que té un índex de refracció diferent del primer. Les lleis de la reflexió estableixen que el raig incident, el reflectit i el vector normal de la superfície es troben al mateix pla, a més, l'angle de la radiació reflectida és el mateix que el de la incident. Si la superfície és irregular, la reflexió té lloc per a cada un dels raigs incidents de forma individual, ja que cada diferencial de superfície té un vector normal propi. Això provoca que els raigs de llum reflectits no siguin paral·lels entre ells, com sí ho eren els incidents, generant una reflexió difusa. Contràriament, si la superfície és uniforme, la reflexió té lloc de forma coherent per a tots els raigs, mantenint-se el caràcter paral·lel i creant una reflexió especular. La reflexió especular no permet veure la superfície de l'objecte mentre que la reflexió difusa sí.

L'absorció consisteix en la captació de radiació d'una (o diverses) longitud(s) d'ona(es) per part d'una substància, sense que aquesta es reemeti, transmeti, refracti o reflecteixi. A nivell quàntic es pot entendre com la transferència de l'energia d'un fotó cap a la matèria, originant

¹⁰⁷ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de análisis instrumental*; Mc-GRAW-HILL., 2001.

la promoció energètica d'aquesta (típicament un electró) en un valor igual a la del fotó. Aquesta promoció suposa un increment de l'energia interna, provocant una transició electrònica *homo-lumo* o una transició entre estats de vibració-rotació. Per aquells casos en els que la llei de Beer-Lambert és aplicable, mesurant l'absorció d'una dissolució es pot determinar la concentració del solut.

El color és una propietat que tenen determinades substàncies i que alguns organismes vius som capaços de processar, convertint-la en informació, mitjançant el sentit de la vista.

Fisicoquímicament, el color és la capacitat que té una substància de dispersar o d'absorbir la radiació electromagnètica de longitud d'ona corresponent a l'espectre visible. Es distingeixen dos mecanismes que originen color mitjançant l'absorció: el color per transmissió (objectes transparents, s'observa llum transmesa menys l'absorbida, color segons síntesi additiva) i el color per reflexió (objectes opacs, s'observa llum reflectida menys l'absorbida, color segons síntesi sostractiva).

Pels objectes opacs, una substància que absorbeix tota la llum visible la percebem de color negre (**Figura 32**, objecte negre). Contràriament, si hi interacciona sense absorbir-la (dispersant-la) o si reflecteix tota la llum de forma difusa, la percebem blanca (**Figura 32**, objecte blanc). Només quan absorbeix una (o diverses) longitud(s) d'ona(es) corresponent a la radiació visible, la percebem com acolorida (**Figura 32**, objecte vermell absorbeix blau i verd). El color observat serà el resultat de la suma dels colors no absorbits, ja que al tractar-se de llum reflectida la síntesi del color és sostractiva o, en altres paraules, s'observa el color complementari de l'absorbit (**Figura 32**, objecte taronja absorbeix el blau i un 50 % del verd).

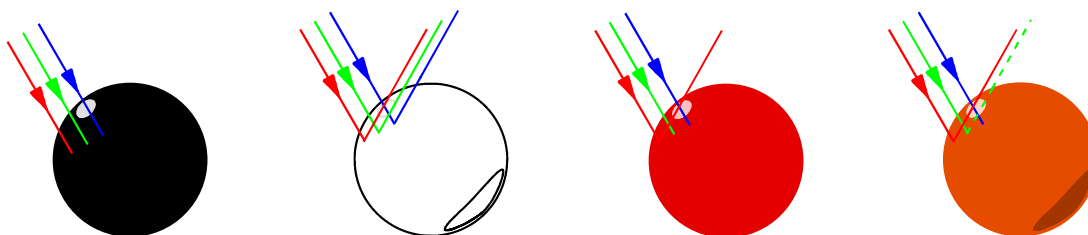


Figura 32 Representació de la interacció amb la llum visible de 4 objectes de colors negre, blanc, vermell i taronja (d'esquerra a dreta), basada en el model de color RGB (Red Green Blue).

Biològicament, el color és la interpretació que fa el sistema nerviós d'un estímul elèctric originat per la interacció entre la radiació electromagnètica i les cèl·lules sensorials sensibles a ella. Per als humans, les cèl·lules sensibles al color s'anomenen cons, es troben a la retina i generen impulsos elèctrics (informació codificada) quan s'exposen a la radiació visible. Aquests impulsos elèctrics són processats i interpretats a la regió cerebral corresponent, convertint-se en la informació sensorial que anomenem color.

La importància del color

L'agudes visual humana és bona però sobretot destaca la percepció del color. Si bé és cert que hi ha alguns animals capaços de processar visualment longituds d'ona que van des de l'infraroig fins a l'ultraviolat, també ho és que pocs poden apreciar tants colors com l'ésser humà. El rang de visió humana comprèn les longituds d'ona que van des de 390 fins a 700 nm (espectre visible)¹⁰⁸ (**Figura 33**), amb una sensibilitat màxima al voltant dels 550 nm i, dins d'aquest rang, som capaços de distingir aproximadament un milió de variacions cromàtiques diferents (Thomas Young).

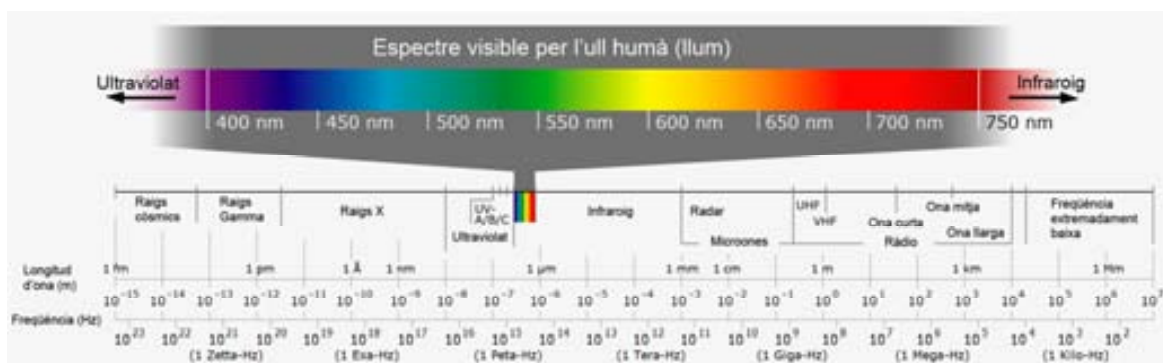


Figura 33 Espectre electromagnètic complet. *Wikimedia Commons, sota llicència GNU.*

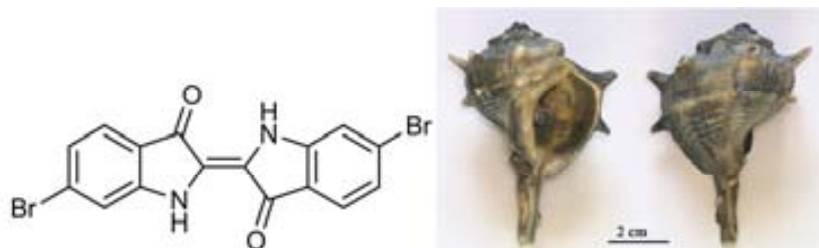
En aquest punt és rellevant fer un incís semàntic per a distingir «colorant» de «pigment» en la present tesi doctoral. Colorant (*dye* en anglès) és un mot que farà referència a una substància acolorida i soluble en el medi corresponent, que s'utilitza per al tenyit de materials pels quals té afinitat química com ara teixits, pells, cuir o paper. Els colorants naturals solen ser d'origen biològic, extrets del processament de plantes, arbres, llavors, arrels, mol·luscs o insectes. Contràriament, pigment (*pigment* en anglès) és un substantiu que farà referència a una substància acolorida i generalment insoluble, que s'utilitza dispersa en un material pel qual no hi té afinitat com ara pintures, plàstics, vidres o ceràmiques. Els pigments naturals solen tenir una naturalesa inorgànica, extrets del processament de minerals.

Breu història dels colorants i pigments

Amb l'aparició de les societats organitzades s'inicia l'explotació de recursos naturals i el comerç, expandint-se l'ús de colorants i pigments en gairebé tots els camps: edificis, gastronomia, teixits, maquillatge i escriptura. Alguns d'aquests colorants, com el porpra de tir (6,6'-dibromoíndigo, **Esquema 66**), assoliren preus realment prohibitius que els convertiren en autèntics articles de luxe (segle IV a. C., primera referència al preu). L'elevat preu

¹⁰⁸ Starr, C. *Biology: Concepts and Applications*; Thomson Brooks/Cole, 2005.

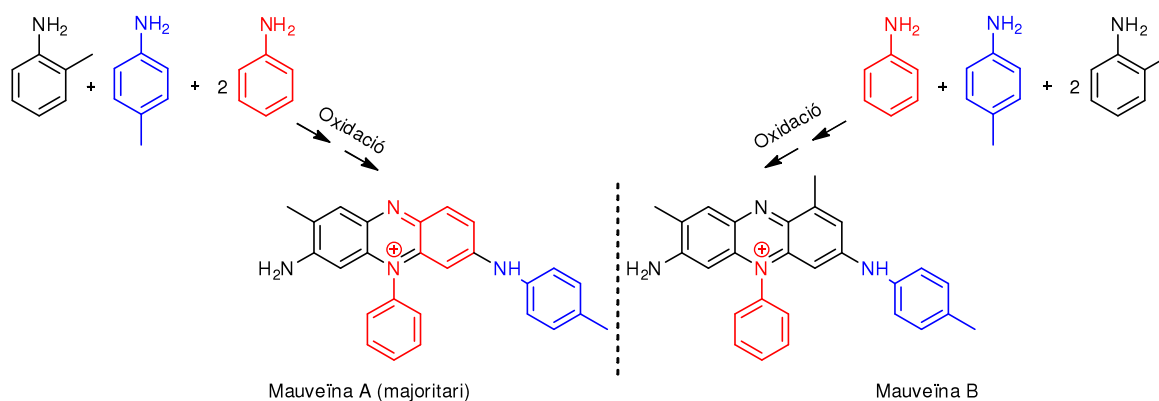
responia a la necessitat de processar uns 9000 mol·luscus (**Esquema 66**) per obtenir tan sols un gram del colorant.¹⁰⁹



Esquema 66 Estructura del 6,6'-dibromoíndigo (esquerra) i foto de la closca del gastròpode marí *Murex brandaris* (dreta, *Wikimedia Commons*, sota llicència GNU).

Els primers pigments sintètics en ser àmpliament usats daten de l'any 1000 aC i foren desenvolupats pels antics egipcis; eren de color blau, s'empraren en vidres i pintures murals i consistien en mescles de silicats de coure i calci.

Pel que fa a la síntesi del primer colorant artificial, i a l'aparició de la indústria dels tints, s'atribueix a William Henry Perkin qui, l'any 1856, va preparar de forma totalment artificial la mauveïna. Perkin oxidava anilina (i les seves impureses) amb dicromat de potassi buscant un fàrmac antimalàric basat en la quinina quan, accidentalment, va obtenir un sòlid negre que, dissolt en alcohol, originava una dissolució violada capaç de tenyir eficientment la seda i la llana. L'estructura real del colorant va requerir gairebé 140 anys per a ser correctament elucidada, demostrant-se que consisteix en una mescla de, com a mínim, dos isòmers: mauveïna A i B (**Esquema 67**).¹¹⁰



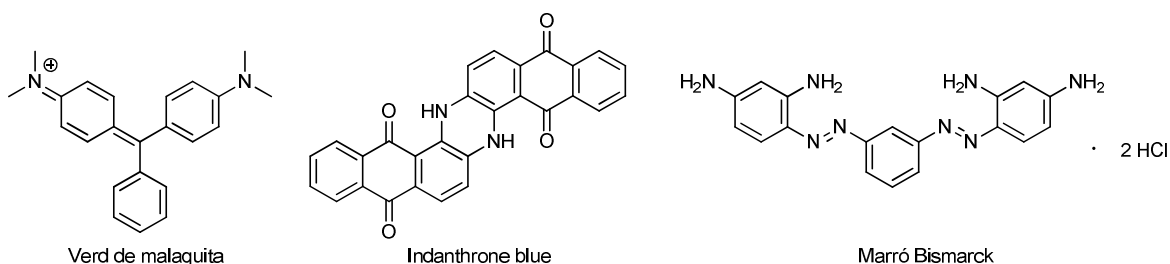
Esquema 67 Estructura dels dos isòmers més significatius de la mauveïna i els seus reactius d'inici.

¹⁰⁹ Christie, R. M. *Colour Chemistry*; RSC Publishing, 2001.

¹¹⁰ Meth-Cohn, O.; Smith, M. J. *Chem. Soc., Perkin Trans.* 1994, 1, 5.

Perkin, conscient de la importància del seu descobriment, va muntar la primera fàbrica de tints artificials, donant així el tret de sortida a tot un sector industrial molt potent.

Més endavant aparegueren els colorants i pigments basats en trifenilmetà (verd de malaquita), els carbonílics (derivats d'antraquinona) i posteriorment els azocompostos (taronja de metil, marró de Bismarck) (**Esquema 68**).



Esquema 68 Estructura de diversos colorants i pigments sintètics.

L'últim avenç significatiu el constitueixen els colorants reactius, aquells que tenen la capacitat de reaccionar i establir un enllaç químic fort amb el teixit. Aquest enllaç fort es tradueix en una major capacitat de tenyit i en una fixació major del colorant a la fibra, minimitzant la pèrdua de color durant el rentat i la transferència de color entre diferents peces de roba. Com que un dels objectius del present projecte és la síntesi de colorants reactius, aquests seran explicats amb més detall a l'apartat corresponent.

Classificació de colorants i pigments

El sistema de referència més extens per a la classificació de colorants i pigments s'anomena *Colour Index* (C.I.), propietat de la *Society of Dyers and Colourists* anglesa. Cada colorant/pigment té assignat un nom C.I., el qual incorpora informació referent al seu tipus d'aplicació, tonalitat i un nombre referit a la cronologia d'introducció comercial. És un sistema de classificació que prioritza l'aplicació a la naturalesa química.

Aquesta classificació segons l'aplicació és la següent:

- **Acid (A):** Són colorants aniònics solubles en aigua. Tenyeixen fibres com la seda, la llana i el niló en banys neutres o àcids. El tenyit té lloc mitjançant la formació de salts entre el colorant aniònic i els grups catiònics de les fibres.
- **Basic (B):** Són colorants catiònics solubles en aigua. Tenyeixen fibres acríliques i paper en banys àcids.
- **Direct (D):** Són colorants que tenen afinitat química per a les fibres. Tenyeixen cotó, pell, llana, seda, niló i paper en banys lleugerament bàsics on s'hi addicionen

fixadors com el NaCl, Na₂SO₄ o Na₂CO₃ a alta temperatura. També s'usen sovint com a indicadors de pH.

- *Sulfur*: Són colorants amb grups que presenten àtoms de sofre. En la seva forma d'aplicació (leuco) són solubles en aigua i s'impregnen a les fibres, posteriorment s'oxiden amb oxigen o H₂O₂ formant estructures de major mida que queden atrapades dins les fibres. Molt utilitzats en la coloració fosca del cotó, com els mitjons.
- *Azoic*: Són colorants insolubles en aigua que s'apliquen en el tenyit de cotó. La reacció d'acoblament azoic té lloc en el mateix bany de tenyit (usant sals de diazoni solubles en aigua), així el colorant queda unit directament a la fibra o inserit dins la seva estructura.
- *Reactive (R)*: Són colorants que tenen en la seva estructura grups funcionals amb capacitat per unir-se covalentment a les fibres. Solen representar la millor opció per al tenyit de fibres cel·lulòsiques.
- *Vat (V)*: Són colorants insolubles en aigua, incapaços d'unir-se a les fibres en la seva forma final. Reduïts (forma *leuco*) sí són solubles, impregnant les fibres per, posteriorment, ser oxidants a la seva forma acolorida sobre el propi teixit. L'índigo n'és un exemple.
- *Food (F)*: Aplicables com additius en productes comestibles. Poden ser de tipus *direct* o *vat*. N'hi ha d'azoics, de basats en trifenilmetà i de basats en antraquinona. Alguns es troben a la natura.
- *Disperse (DS)*: Són colorants neutres insolubles en aigua. S'usen majoritàriament en el tenyit del polièster a alta temperatura, amb l'ajuda d'un agent dispersant. El *C.I. Disperse Orange 37* n'és un bon exemple.
- *Pigment (P)*: Són pigments que s'usen dispersos en matrius per a la fabricació de pintures, polímers, esmalts...
- *Solvent*: Són colorants solubles en dissolvents orgànics, s'usen per donar color a dissolvents, benzines, ceres i lubricants.

Alguns exemples d'aquesta nomenclatura són el *C.I. Basic Brown 1* (marró de Bismarck) o el *C.I. Sulphur Black 1*. Alguns, com l'índigo, poden tenir diferents nomenclatures segons el seu camp d'aplicació: *C.I. Pigment Blue 66* o *C.I. Vat Blue 1*.

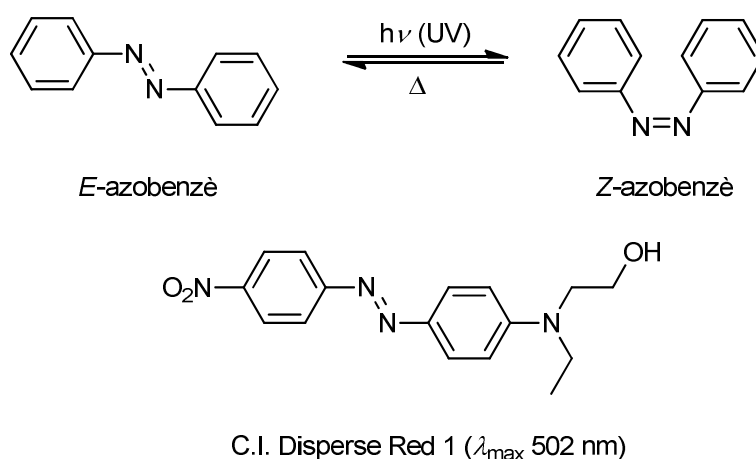
Altrament, els colorant/pigments es poden classificar segons la seva estructura química, focalitzant-se en la naturalesa del grup cromòfor (azoics, carbonílics...) però com que té menor utilitat professional és el sistema menys usat.

Capítol 3. Colorants azoics hidrofòbics altament fluorats

1. Introducció als colorants azoics

Els colorants azoics constitueixen la família de tints artificials industrialment més important en l'actualitat, assolint quotes de mercat d'entre el 60 % i el 70 %. La seva síntesi és barata, es val de *commodities* de baix preu com anilines i fenols, es duu a terme a baixa temperatura i ofereix una gran producció. Aquests colorants brinden uns colors molt intensos i força lluents, sobretot per a tonalitats groguenques, ataronjades, vermelloses i marronoses.

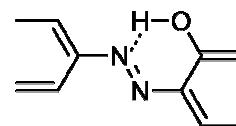
L'element estructural característic n'és el grup azo (-N=N-) que, unit a dos carbonis sp^2 d'anells aromàtics, estén la conjugació entre ells, actuant com element cromòfor. Aquesta conjugació fa disminuir l'energia dels orbitals moleculars, permetent que els fotons de llum visible promoguin transicions electròniques. El grup azo és susceptible de fotoisomeritzar des de la seva forma termodinàmicament més estable *E*, a la seva forma *Z*. Generalment la forma *Z*, més inestable, torna a isomeritzar amb el temps, a les fosques o irradiant a una altra longitud d'ona. Aquest procés de fotoisomerització amb llum ultraviolada és molt significatiu en l'azobenzè i en derivats estructuralment simples, com el *C.I. Disperse Red 1* (**Esquema 69**).¹¹¹



Esquema 69 Fotoisomerització *cis-trans* de l'azobenzè (superior). Estructura del *C.I. Disperse Red 1* (inferior).

¹¹¹ Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809.

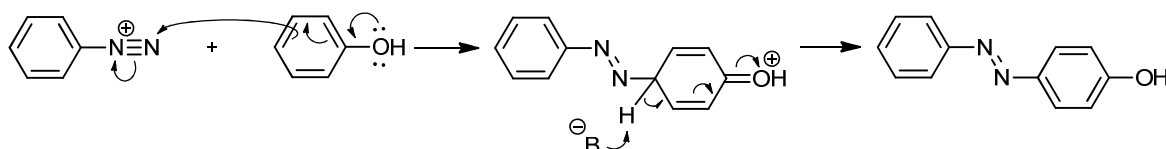
Aquest procés d'equilibri isomèric termo o fotoinduït no és desitjable ja que les dues formes tenen colors significativament diferents, per evitar-ho s'han desenvolupat colorants azoics estructuralment més estables. Un element que dóna estabilitat enfront aquest fenomen és la presència d'un grup hidroxil en posició *orto* respecte el grup azo, ja que s'estableix un enllaç d'hidrogen entre els dos grups en la seva forma *E*, estabilitzant-la (**Esquema 70**).



Esquema 70 Enllaç d'hidrogen intramolecular en colorants azoics *o*-substituïts.

La immobilització dels colorants en una matriu polimèrica també contribueix a augmentar-ne l'estabilitat enfront la isomerització.¹¹²

La síntesi d'aquests colorants es realitza mitjançant la reacció d'acoblament diazoic entre una sal de diazoni i un arè ric en electrons (**Esquema 71**).



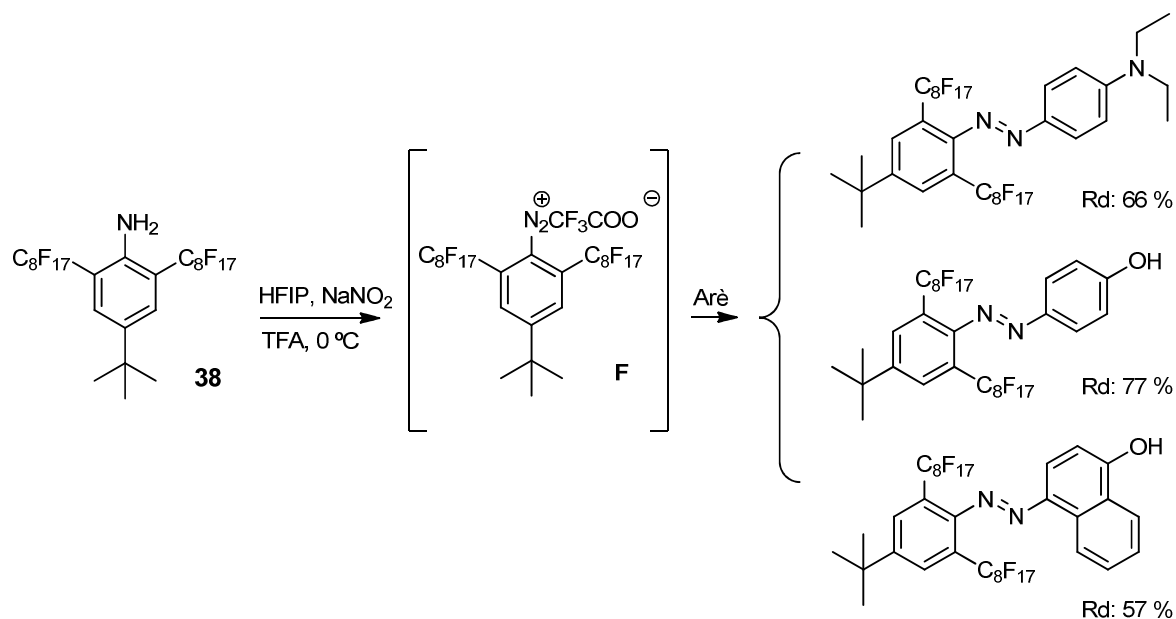
Esquema 71 Simplificació del mecanisme de la reacció d'acoblament diazoic entre un sal de diazoni i el fenol.

La sal de diazoni pot haver-se generat *in situ* o amb anterioritat, essent en aquest cas necessari l'aïllament i estabilització de la mateixa. Tant la síntesi com l'aïllament i l'estabilització de les sals de diazoni s'ha desenvolupat àmpliament en la primera part, capítol 2 de la present tesi doctoral i, per aquest motiu, no es repetirà en aquesta introducció. En canvi, com que l'objecte d'estudi d'aquest són els colorants azoics altament fluorats, es farà una breu presentació dels precedents existents en el grup.

Amb l'objectiu d'aprofitar la hidrofòbia de les substàncies altament fluorades, i poder-la transferir a d'altres materials, en Roger Soler va preparar els primers colorants azoics altament fluorats del grup de recerca i els va aplicar a una superfície de vidre i a una de cotó.

Els colorants que ell va preparar són fruit de la reacció entre la sal de diazoni altament fluorada **41**, generada *in situ* usant HFIP com a dissolvent i àcid trifluoroacètic, i diferents arens rics en densitat electrònica (**Esquema 72**). La síntesi de la sal de diazoni **41** des de l'anilina **38** s'ha tractat àmpliament al capítol 2, secció 3.1.

¹¹² Steins, H.; Müller, M.; Schottner, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2599.



Esquema 72 Exemplificació del mètode de diazotització i acoblament diazoic per a l'obtenció de colorants altament fluorats desenvolupat per Roger Soler.

Una vegades sintetitzats els colorants azo altament fluorats se'n va fer una avaluació de la seva hidrofòbia fent mesures dels angles de contacte. Els resultats obtinguts en les mesures de l'angle de contacte, entre una gota d'aigua i la superfície de vidre on s'havien dipositat els colorants es mostren a la **Figura 34**¹¹³ i van ser satisfactoris (> 90 °), posant-se de relleu la notorietat i viabilitat del projecte.

¹¹³ Soler, R.; Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Roma, N.; Ricart, S.; Molins, E. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2889.

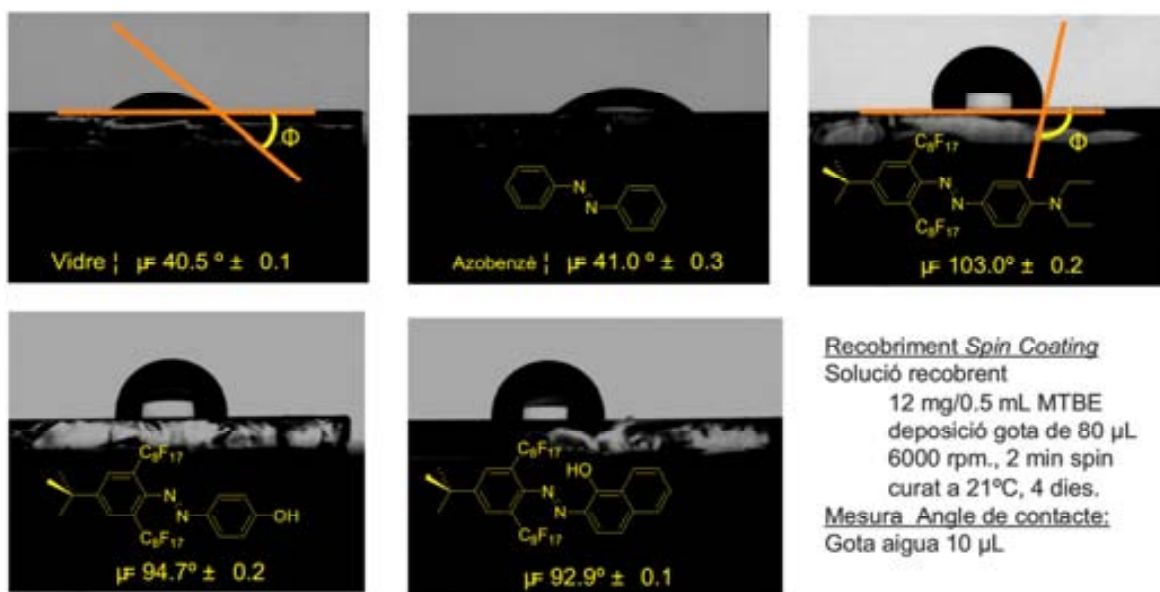
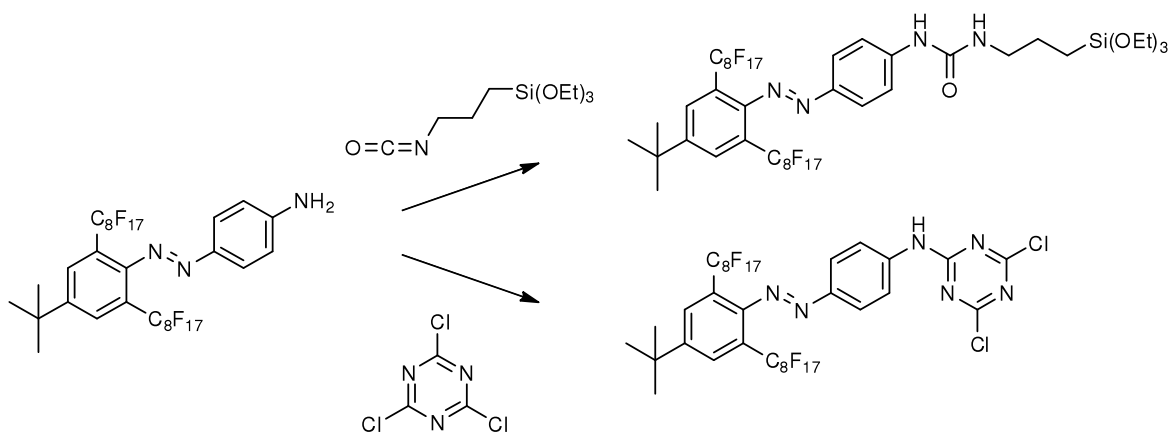


Figura 34 Mesures dels angles de contacte d'una gota d'aigua sobre vidre recobert amb diferents colorants. Roger Soler, *Tesi Doctoral*.

Com es pot apreciar hi ha un augment molt significatiu en l'angle de contacte per a tots els colorants respecte l'angle del blanc (azobenzè). Aquest increment significa una elevada hidrofòbia de la superfície, l'efecte perseguit.

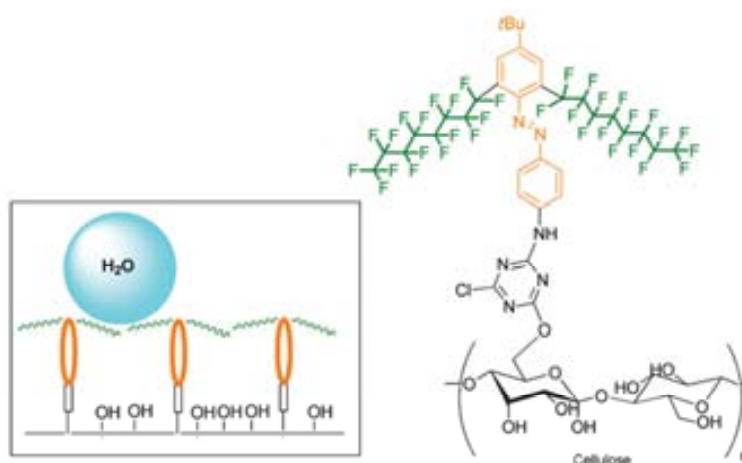
D'entre aquests colorants azo se'n van escollir un que es va derivatitzar en dues substàncies reactives, l'una amb un grup trietoxisilil reactiu amb el vidre i l'altra, amb un grup derivat del clorur de cianuril reactiu amb el cotó (**Esquema 73**).



Esquema 73 Derivatització del colorant azo en dues substàncies, una reactiva amb el vidre (trietoxisilil) i l'altra amb el cotó (derivada del clorur de cianuril).

Posteriorment les dues substàncies reactives es va emprar per a la funcionalització dels dos materials objectiu, el vidre i el cotó. Aquestes substàncies van demostrar repulsió per l'aigua, havent-se aconseguit augmentar la seva hidrofòbia.

Per a explicar aquest fenomen es va esquematitzar la superfície funcionalitzada del cotó i la disposició de les cadenes perfluorades. Com es pot veure a l'**Esquema 74** les cadenes perfluorades creen una regió laminar altament fluorada entre el medi i la superfície del cotó. Aquesta làmina impedeix l'aproximació efectiva de l'aigua, per efecte de la repulsió hidrofòba, a la superfície hidròfila del vidre. Aquesta repulsió es tradueix en una disminució significativa de la capacitat que té l'aigua per mullar la superfície i explica l'augment en l'angle de contacte mesurat per als colorants.



Esquema 74 Representació de la superfície del cotó que s'ha funcionalitzat amb el colorant azo reactiu; les cadenes altament fluorades impedeix l'aproximació de l'aigua a la superfície.

En aquest capítol 3, corresponent a la segona part de la present tesi doctoral, es pretén preparar colorants azoics altament fluorats estructuralment més simples, però que mantinguin les propietats dels sintetitzats prèviament en el grup i amb majors rendiments químics.

2. Objectius

Per aquest tercer capítol es van plantejar els següents reptes:

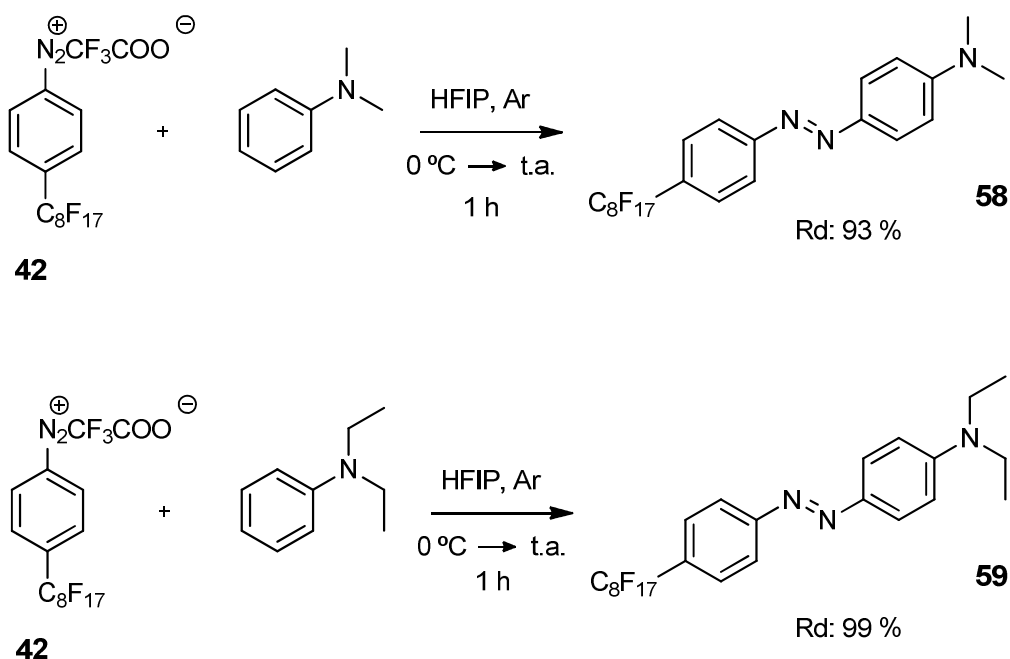
- Sintetitzar nous colorants azoics difuncionals hidrofòbics altament fluorats estructuralment més simples, però mantenint les propietats hidròfobes.
- Preparar els esmentats colorants usant la sal de diazoni altament fluorada **42**, més lleugera que **41** tot i que amb un contingut de fluor comparable (60 vs 63 %), provinent de l'anilina comercial **39**.
- Avaluar les propietats òptiques dels colorants sintetitzats.
- Estudiar el comportament hidrofòbic dels colorants preparats.

3. Resultats i discussió

Per a dur a terme els objectius plantejats, el primer pas era disposar de la sal de diazoni **42**, provinent de l'anilina escollida **39**. Aquesta síntesi ja s'havia desenvolupat anteriorment al capítol 2, secció 3.2, on s'explica amb detall tot el procés de preparació, purificació i aïllament de **42**. Com que ja es disposava de **42**, els esforços es van centrar en l'obtenció dels colorants derivats d'aquesta, amb un bon rendiment i amb un alt grau de puresa. La diferència amb els procediments assajats anteriorment en el grup de recerca, és que en aquest estudi s'usarà la sal de diazoni **42** aïllada en forma sòlida, i no pas generada *in situ* com anteriorment. D'aquesta forma es pretenia simplificar el procés d'acoblament diazoic i controlar millor la quantitat de sal de diazoni emprada.

3.1. Síntesi dels colorants azoics bifuncionals altament fluorats **58** i **59**

Per a l'obtenció dels nous colorants azoics bifuncionals altament fluorats es va fer reaccionar la sal de diazoni **42** (aïllada en forma sòlida), en HFIP, amb dos arens electrònicament rics: la *N,N*-dimetilaniolina i la *N,N*-dietilaniolina, per obtenir els colorants altament fluorats **58** i **59** amb uns rendiments químics del 93 % i 99 % respectivament. La reacció té lloc en HFIP, a 0 °C i en atmosfera d'argó durant 1 hora (**Esquema 75**).



Esquema 75 Preparació dels colorants azoics bifuncionals altament fluorats **58** i **59** a partir de la sal de diazoni **42**.

La purificació de **58** va consistir en una extracció amb MTBE/H₂O seguida d'una purificació mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant hexà-acetat d'etil en proporció 4:1. El producte es va obtenir amb un rendiment químic del 93 %.

Pel que fa a **59**, la seva purificació va ser idèntica a la de **58** llevat que la fase mòbil era una mescla hexà:MTBE en proporció 95:5. El producte es va obtenir de forma quantitativa.

Tots dos colorants eren sòlids taronja, amb un color molt lluminós i, una vegada purificats, es va procedir a la seva anàlisi, tant òptica com de la seva hidrofòbia.

3.2. Avaluació de les propietats òptiques dels colorants **58** i **59**

A ull nu el color de **58** i de **59** és idèntic, taronja molt lluminós. Aquest mateix color es manté en dissoldre'ls en dissolvents orgànics com el metanol o el cloroform. Si s'acidifica el medi amb àcid trifluoroacètic el color canvia a vermell (**Figura 35**).

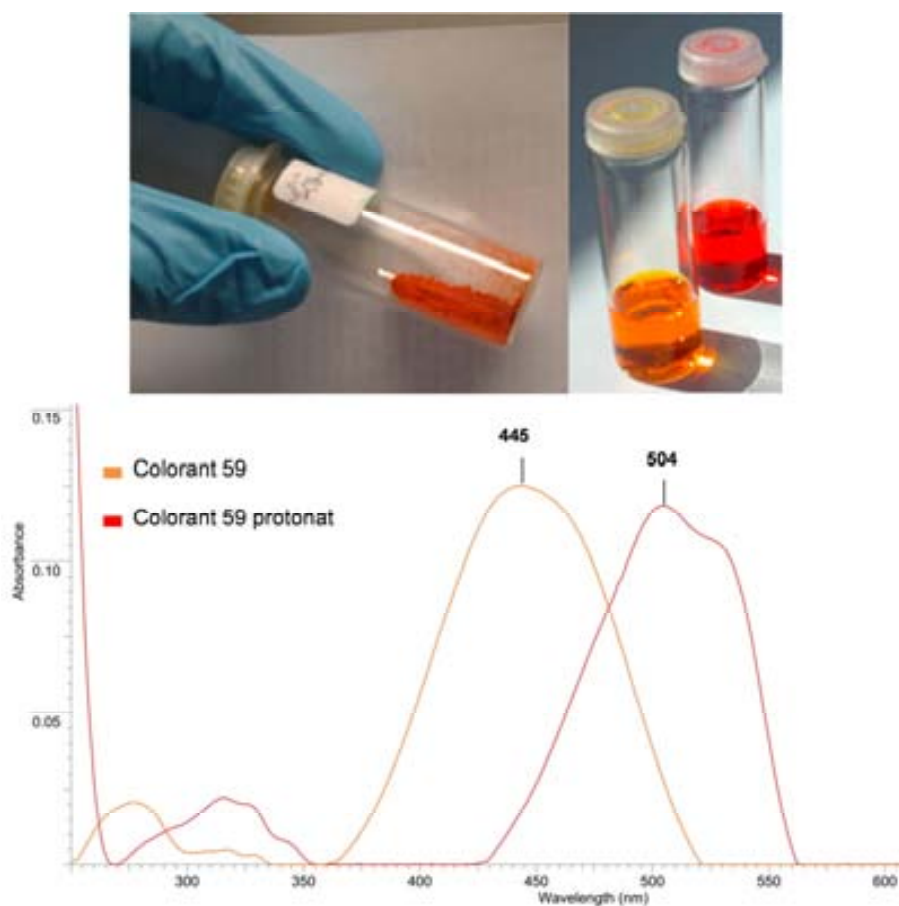


Figura 35 Colorant **59** sòlid (superior esquerra), en dissolució de CHCl₃ (taronja) i en dissolució de CHCl₃ acidificada amb unes gotes d'àcid trifluoroacètic (vermella) (superior dreta). Espectres UV-Vis del colorant **59** abans i després d'acidificar el medi (inferior).

L'anàlisi per espectroscòpia UV-Vis revela que els màxims d'absorció, en la regió del visible, es troben a 430 i 445 nm (CHCl_3) per a **58** i **59** respectivament.

Pel que fa a l'absortivitat molar, l'anàlisi ofereix uns valor d' ϵ de $1.68 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (430 nm) i de $2.37 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (445 nm) per a **58** i **59** respectivament. Aquests valors d'absortivitat molar són comparables als dels colorants azoics comercials.

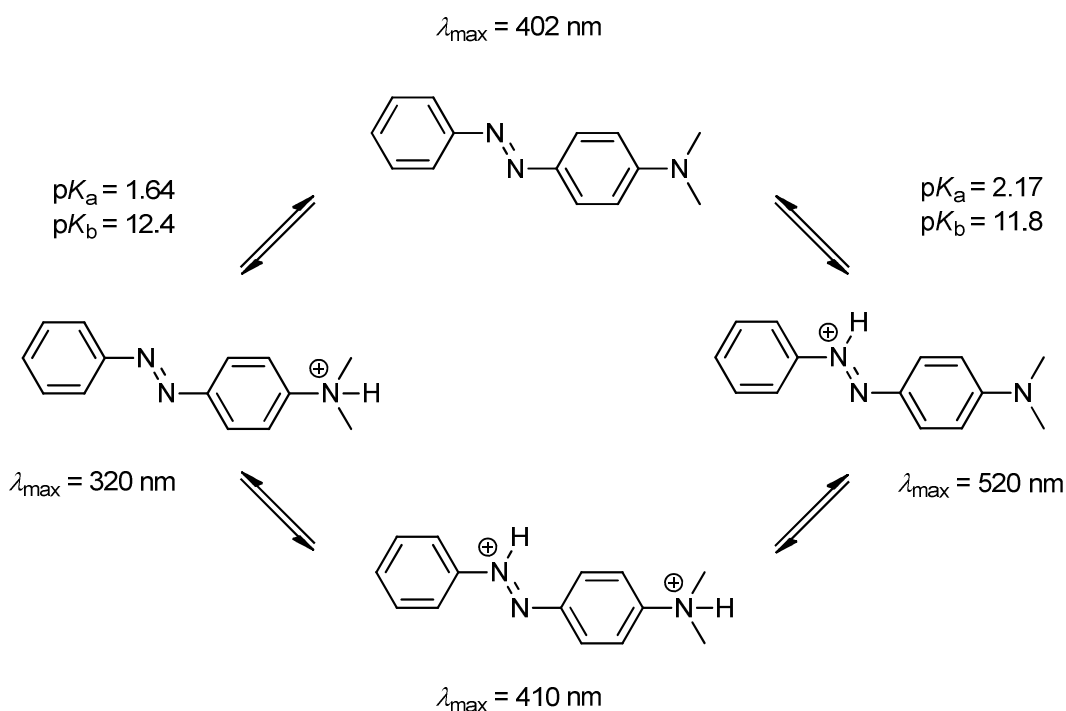
Quan a la cubeta on s'han fet les lectures d'UV-Vis de **59** s'hi afegeix un excés d'àcid trifluoroacètic (4 eq.), el color vira cap a vermell i el màxim d'absorció es desplaça a 504 nm. Per aquesta longitud d'ona l'absortivitat molar és ara de $2.38 \cdot 10^4 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, pràcticament idèntica a la que tenia el colorant en medi neutre.

Estudis previs efectuats per altres autors,¹¹⁴ estableixen que per als colorant azoics només un dels dos nitrògens del grup azo es protona en medi àcid, per aquest nitrogen protonat s'ha determinat un valor de $\text{p}K_a \approx 2.15$ (Haselback).^{115, 116} Els colorants que presenten algun grup amino són, òbviament, susceptibles de ser protonats també en aquest grup. Un bon exemple n'és el *N,N*-dimetil-4-aminoazobenzè, també anomenat *C.I. Solvent Yellow 2* o groc de metil. Per aquest colorant, molt semblant a **58**, s'ha demostrat que té lloc la sèrie d'equilibris àcid-base pel grups amino/amoni ($\text{p}K_a = 1.64$) i azo ($\text{p}K_a = 2.17$) que es mostren a l'**Esquema 76**.¹¹⁴ La longitud d'ona d'absorció màxima varia molt d'una forma a l'altra, tal com es demostra amb els canvis de color però, en canvi, l'absortivitat molar gairebé no canvia.

¹¹⁴ Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*; WILEY-VCH, 2004.

¹¹⁵ Haselback, E.; Helbronner, E. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 16.

¹¹⁶ Vijaybhaskar, P.; Ramachandraiah, A. *E-J. Chem.* **2009**, *6*, 1181.



Esquema 76 Equilibris àcid-base pel *N,N*-dimetil-4-aminoazobenzè amb els corresponents valors de pK_a , pK_b i longitud d'absorció màxima.

Atesa la gran semblança estructural entre el *N,N*-dimetil-4-aminoazobenzè i el colorant **58** és raonable extrapolar gran part de la informació. Com que la λ_{\max} del colorant **58** protonat és 504 nm, es pot assumir que la forma majoritària és la protonada al nitrogen β del grup azo; a més, aquest nitrogen és lleugerament més bàsic que el del grup amino.

3.3. Avaluació de la hidrofòbia dels colorants **58** i **59**

Una de les proves més àmpliament usades per a determinar i quantificar la hidrofòbia o la hidrofília d'una substància, és la mesura de l'angle de contacte entre una gota d'aigua i una superfície de vidre en la que s'ha dipositat la substància que es vol estudiar. Per assegurar una deposició uniforme i reproduïble de la substància d'estudi sobre el vidre es va usar la tècnica del *spin coating*. Aquesta tècnica consisteix en fer girar de forma controlada el suport, tot dipositant-hi una quantitat determinada d'una dissolució de la substància objecte d'estudi. La força centrífuga distribueix la dissolució sobre el suport, en forma de *film* prim, evacuant l'excés de dissolució. És important que el dissolvent dissolgui bé la mostra i que sigui volàtil, perquè s'evapori ràpid i no interfereixi en les mesures. Un cop recobert el suport de vidre, es deixa caure controladament una gota d'aigua sobre i, amb l'ajuda d'una càmera fotogràfica i un *software* de processament d'imatges, es determina l'angle de contacte entre la gota i la superfície. En algunes ocasions és interessant deixar reposar les substàncies depositades durant un temps, ja que algunes substàncies s'orienten de forma que fa augmentar

temporalment la hidrofòbia, però amb el temps adquireixen una posició més relaxada i la hidrofòbia disminueix. Per aquest motiu es van deixar reposar els vidres recoberts durant 4 dies abans de fer les mesures.

A la **Figura 36** es poden veure les mesures de l'angle de contacte pels colorants **58** i **59**. Per tenir una referència es va fer també el blanc, només usant MTBE, el dissolvent emprat per dissoldre els colorants. Les condicions van ser les següents: *spin coating*: [C] = 12 mg en 0.5 mL de MTBE, 80 μ L, 6000 rpm durant 2 min. Mesura angle: repòs durant 4 dies a 21 $^{\circ}$ C, gota de 7 μ L.

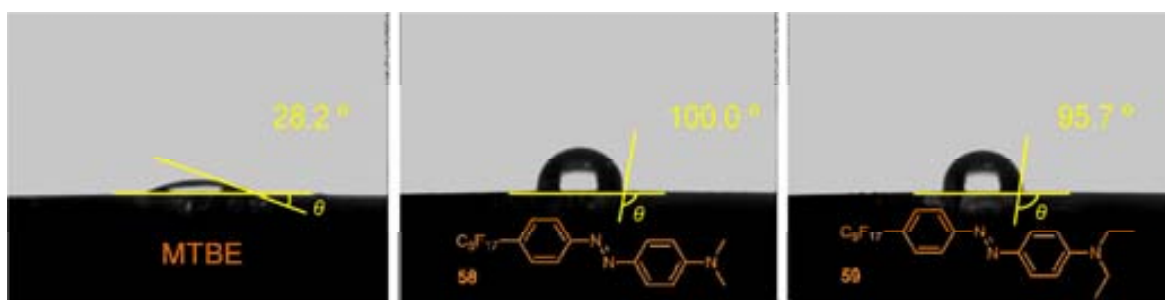


Figura 36 Mesures d'angle de contacte d'una gota d'aigua sobre un vidre on s'hi ha dipositat MTBE (esquerra), el colorant **58** (centre) i el colorant **59** (dreta), amb la tècnica del *spin coating*.

Es pot apreciar com la presència dels colorants azoics altament fluorats augmenta dràsticament l'angle de contacte, en comparació amb el vidre que s'usa com a blanc (MTBE). Si es comparen amb un compost estructuralment similar però sense fluor, com l'azobenzè, també s'observa un increment molt notable en l'angle (41 vs 96/100 $^{\circ}$).

Com ja se n'ha fet menció en la introducció, un angle de contacte gran significa una hidrofòbia elevada de la substància en estudi. Els angles obtinguts, tant per a **58** com per a **59**, són considerablement elevats i denoten un caràcter marcadament hidrofòbic dels colorants altament fluorats sintetitzats, assolint-se així tots els objectius plantejats.

Si es comparen amb els angles obtinguts anteriorment al grup per Roger Soler, pels colorants derivats de l'anilina **38** (**Figura 34**), s'observa que no hi ha diferències significatives. Per tant, es pot concloure que la simplificació estructural dels colorants provinent de reemplaçar l'anilina **38** per l'anilina **39**, no té un impacte negatiu sobre les propietats hidrofòbes; és més, els colorants s'obtenen amb un rendiment major.

Adicionalment, i per relacionar-ho amb la primera part de la tesi, cal mencionar que la sal de diazoni **42** pot usar-se com a substrat en la reacció de Matsuda-Heck (capítol 2) mentre que la sal de diazoni **41** derivada de l'anilina **38** no, obrint la porta per una banda a la síntesi de compostos altament fluorats mitjançant acoblament creuat, i per l'altra a la preparació de

colorants azo altament fluorats mitjançant un acoblament diazoic, tot amb el mateix substrat inicial.

4. Conclusions

- S'han sintetitzat dos nous colorants azoics difuncionals altament fluorats, **58** i **59** amb elevats rendiments químics (93 % i 99 % respectivament).
- Els colorants **58** i **59** s'han preparat usant la sal de diazoni altament fluorada **42**, que té una cadena $-C_8F_{17}$ menys que **41** però manté un % de fluor comparable (60 vs 63), en la seva forma sòlida i aïllada, evitant-se els problemes derivats del procés de diazotització *in situ*, fet que es tradueix en uns rendiments majors (66 % vs 99 %).
- S'ha emprat la sal de diazoni **42** en la seva forma sòlida i aïllada, i s'han evitat els problemes derivats del procés de diazotització *in situ*, fet que es tradueix en uns rendiment excel·lents.
- S'han avaluat les propietats òptiques dels colorants sintetitzats, obtenint-se valors d'absortivitat molar molt satisfactoris.
- S'ha estudiat el comportament hidrofòbic dels colorants preparats, determinant-se una hidrofòbia elevada ($> 90^\circ$)¹¹⁷ i comparable amb els resultats previs del grup, tal i com suggereixen els valors de l'angle de contacte per una gota d'aigua (100 vs 103 $^\circ$).

¹¹⁷ Feng, L.; *et al. Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857.

Capítol 4. Colorants i pigments hidrofòbics basats en antraquinona.

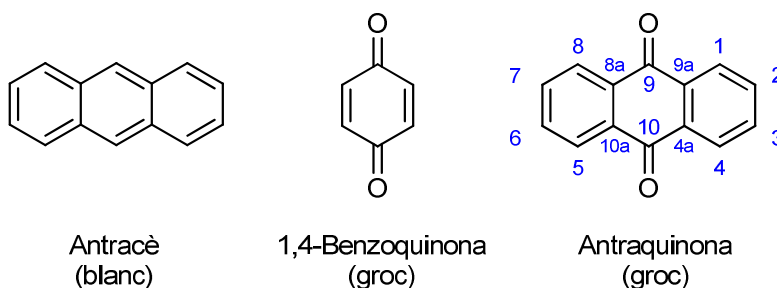
Aplicació en teixit de cotó

1. Introducció als colorants/pigments basats en antraquinona

Els colorants i pigments que tenen grups carbonil implicats directament en la unitat cromòfora són el segon tipus més important de colorants, per darrera dels azoics. El carboni carbonílic presenta hibridació sp^2 i, per tant, allibera un orbital p perpendicular al pla que pot formar part del sistema aromàtic, estenent la conjugació de la molècula tot reduint l'energia del conjunt.

La seves qualitats com a colorants són excel·lents i poden superar, en termes de resistència del color, als colorants azoics, motiu pel qual s'usen en productes d'alta exigència tècnica. El seu rang cromàtic comprèn tots els colors, tot i que destaquen en tonalitats verdoses, blavoses i violàcies, complementant-se a la perfecció amb les tonalitats dels colorants azoics. Un altre aspecte molt significatiu és la seva gran resistència química, fet que no en limita el procés de tenyit.¹⁰⁹

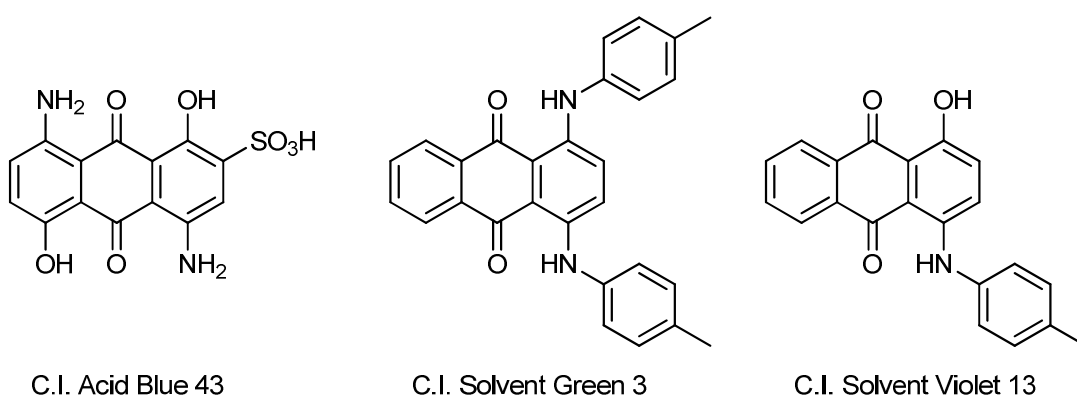
L'índigo i els colorants basats en un nucli d'antraquinona són les espècies preponderants dins la família dels colorants i pigments carbonílics. Les antraquinones comparteixen un nucli que es pot definir com una molècula d'antracè on s'ha substituït la unitat benzènica central per una d'1,4-benzoquinona (ciclohexa-2,5-dien-1,4-diona). Aquesta unitat de quinona forma part del sistema aromàtic i estén la conjugació entre els dos anells benzènics (**Esquema 77**).



Esquema 77 Molècules d'antracè (esquerra), 1,4-benzoquinona (centre) i antraquinona (amb la seva nomenclatura excepcional aprovada per la IUPAC) (dreta).

El grau de substitució d'aquest nucli cromòfor, així com el caràcter electrònic dels substituents, és determinant pel que fa al color de la substància. De fet, és una característica molt útil ja que permet modular eficientment el color. Els substituents electroatracients com els grups $-NO_2$ o $-Cl$ fan augmentar l'energia del *gap* entre els orbitals que absorbeixen la llum, desplaçant l'absorció cap al blau/violet i el color cap al vermell/taronja. Contràriament, els substituents electrodonadors com $-NH_2$, $-NH-$ o $-OH$ fan disminuir l'energia del *gap* entre els orbitals que absorbeixen la llum, desplaçant l'absorció cap al vermell/taronja i el color cap al blau/violet. Aquest efecte batocròmic és més marcat per a substituents en les posicions α (1-, 4-, 5-, 8-) que no pas en les β (2-, 3-, 6-, 7-) de l'estructura d'antraquinona (**Esquema 77**).

Alguns exemples de colorants i pigments basats en antraquinona són el *C.I. Acid Blue 43*, el *C.I. Solvent Green 3* o el *C.I. Solvent Violet 13* (**Esquema 78**).



Esquema 78 Alguns exemples de colorants basats en antraquinona.

Els seus usos són molt extensos, i abracen des del tenyit de roba fins al seu ús en gastronomia, passant pel camp dels polímers.

L'objectiu d'aquest capítol serà el disseny, síntesi i avaluació de colorants i pigments polifuncionals altament hidrofòbics, que continguin en la seva estructura llargues cadenes hidrocarbonades o cadenes perfluorades. Alguns d'ells seran de tipus reactius, per tal de tenyir les fibres cel·lulòsiques com el cotó. Aquesta fibra de cotó tenyida s'espera que adquireixi les capacitats hidrofòbiques dels colorants emprant per al seu tenyit, impermeabilitzant-la, dotant-la d'una alta resistència al rentatge i proveint-la de certes capacitats d'autoneteja. Aquest capítol 4 és el que planteja els objectius més ambiciosos de la present tesi doctoral, atesa la seva dificultat, amplitud, extensió, i absència de precedents.

2. Objectius

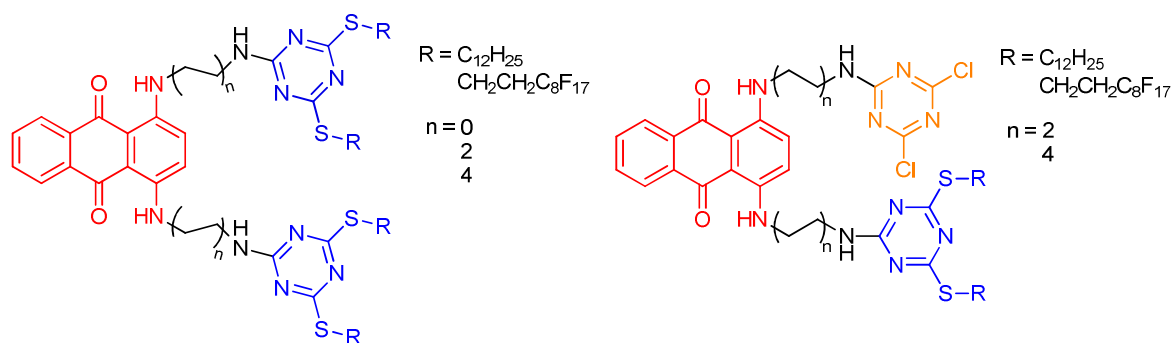
Per aquest quart capítol es van plantejar els següents reptes:

Sintetitzar una nova família de colorants i pigments hidrofòbics basats en l'antraquinona, concretament:

- Desenvolupar per duplicat cada colorant/pigment, l'un funcionalitzat amb cadenes hidrocarbonades $-C_{12}H_{25}$ i l'altre amb cadenes altament fluorades $-C_8F_{17}$, per tal de veure els efectes que aquestes cadenes tenen sobre propietats, fonamentalment la hidrofòbia.
- Avaluar les propietats òptiques dels colorants i pigments sintetitzats.
- Estudiar el comportament hidrofòbic dels colorants i pigments preparats.
- Preparar colorants polifuncionals reactius per a tenyir cotó i observar si aquests transfereixen la seva hidrofòbia a la fibra, impermeabilitzant-la, evitant-ne la pèrdua de color al rentar-la (*wash fastness*) i oferint-li capacitats d'autoneteja (*self-cleaning*).

3. Resultats i discussió

Per aquest quart capítol els objectius englobaven el disseny, la síntesi i la caracterització de compostos colorants bifuncionals i polifuncionals hidrofòbics nous. Per tal que els colorants complissin amb tots els requeriments desitjats es van dissenyar amb la següent estructura: una unitat cromòfora basada en l'antraquinona, una unitat que porti hidrofòbia i, en el cas dels polifuncionals, una unitat que permeti enllaçar-los covalentment amb el cotó (**Esquema 79**).



Esquema 79 Representació genèrica dels colorants bifuncionals (esquerra) i polifuncionals (dreta) objectiu. Les parts estructurals que realitzen cada funció s'han acolorit: vermell (unitat cromòfora), blau (unitat hidrofòba) i taronja (unitat reactiva).

La unitat cromòfora que es va escollir per a ser derivatitzada en tota la família de colorants i pigments objectiu va ser l'antraquinona, ja que ofereix un control directe sobre el color gràcies a l'efecte batocròmic. A més, es tracta d'un cromòfor àmpliament estudiat i emprat en molts colorants i pigments comercials.

Les unitats triades per a donar hidrofòbia als colorants van ser dos derivats del clorur de cianuril, als que se'ls van substituir dos dels tres àtoms de clor mitjançant una $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ amb els tiols corresponents, l'un amb una cadena hidrocarbonada llarga, i l'altre amb una d'altament fluorada.

Finalment, com a unitat reactiva amb el cotó, es va escollir el clorur de cianuril ja que és el mètode més estès a nivell industrial.

Per a totes les substàncies que presentessin cadenes llargues R, primer es volia sintetitzar el compost hidrocarbonat i després l'anàleg altament fluorat. Aquest *modus operandi* permetria optimitzar les condicions de reacció i de purificació per als anàlegs hidrocarbonats primer, molt més fàcils de manipular. Els coneixements adquirits servirien per a la preparació i purificació de l'anàleg fluorat, molt més difícils.

Amb les substàncies projectades es pretenia transferir les propietats hidròfobes que tenen les seves cadenes llargues altament fluorades, així com també les hidrocarbonades, allà on s'apliquessin: pintures, ceres, polímers o teixits, per fer que repel·lissin l'aigua i que s'embrutessin menys. A més, com que són acolorides, no seria necessari l'ús d'altres colorants. Això és especialment important en la roba ja que una vegada tenyida és difícil actuar químicament sobre la seva superfície, obligant a usar recobriment adsorbits que solen tenir una vida curta o requerir molt manteniment. Com que els colorants reactius aconseguixen el tenyit del cotó mitjançant un enllaç covalent, haurien de tenir una gran durabilitat, garantint les propietats hidròfobes i el color tot i l'ús, sense necessitat de manteniment. Si aquests colorants presentessin les propietats químiques que s'espera, serien aplicables en la resolució d'un problema real: l'elevada hidrofília del cotó. Aquesta elevada hidrofília evita l'evacuació de la suor durant la pràctica esportiva, facilitant la congelació en temps fred i evitant l'evaporació en temps càlid, resultant en una pèrdua total del confort i, eventualment, un risc greu per a la salut.

Una vegada obtingudes les substàncies dissenyades, s'havia d'analitzar les propietats tant de color com d'hidrofòbia. També es volien emprar els colorants polifuncionals en el tenyit de cotó i, finalment analitzar-ne les propietats per certificar, o negar, que s'havia aconseguit resoldre el problema plantejat.

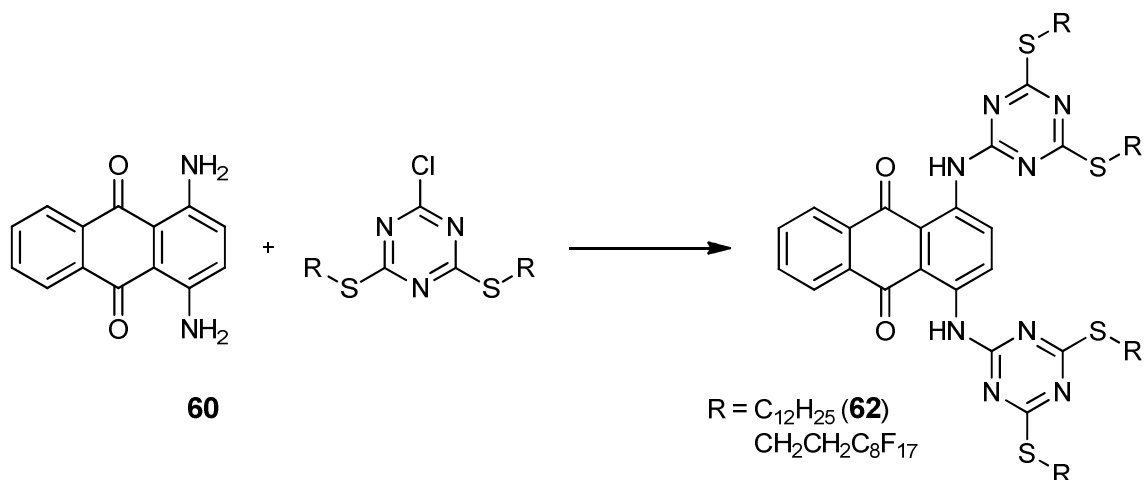
3.1. Estratègia sintètica A: 1,4-diaminoantraquinona com a punt d'inici

En aquest primer punt es recull l'estratègia sintètica plantejada inicialment i que pretenia usar l'1,4-diaminoantraquinona (**60**) com a porta d'accés a la funcionalització del cromòfor.

L'1,4-diaminoantraquinona és un sòlid lila amb un alt punt de fusió (~260 °C), lleugerament soluble en dissolvents orgànics apolars i soluble en els polars. Els electrons π dels carbonils formen part del sistema aromàtic (14 e⁻), estenent la conjugació entre els dos anells benzènics.

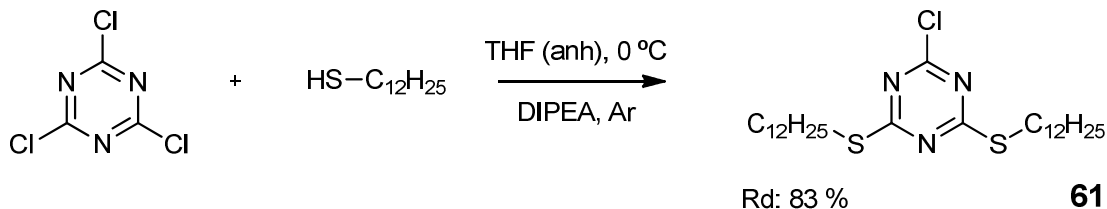
3.1.1. Intent de S_NAr directa de l'1,4-diaminoantraquinona sobre **61**

Com que es tractava de la primera síntesi, es va considerar més adequat preparar d'entrada els colorants bifuncionals simètrics, més que no pas els polifuncionals reactius (**Esquema 80**).

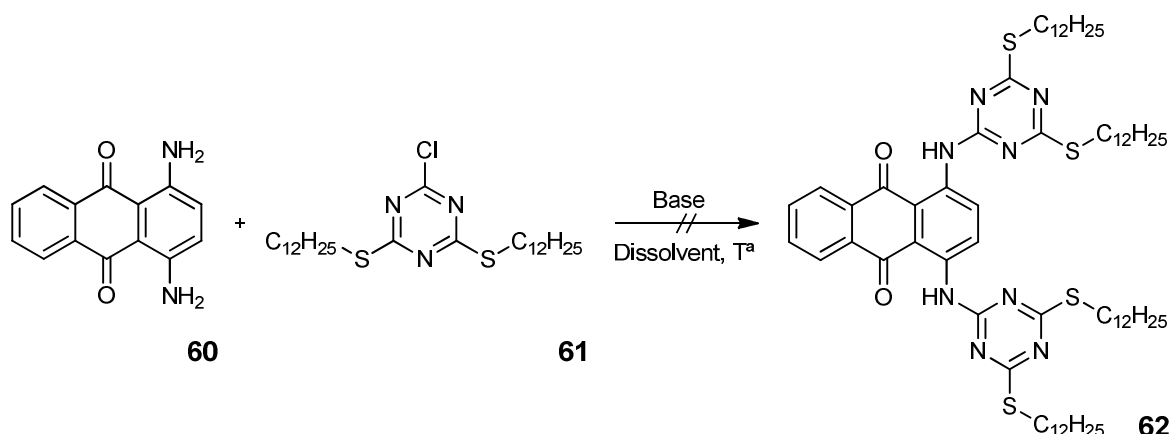


Esquema 80 Preparació genèrica dels colorants simètrics bifuncionals per reacció directa entre l'1,4-diaminoantraquinona i el corresponent derivat d'1,3,5-triazina.

La primera reacció que es va assajar va ser la substitució nucleòfila aromàtica sobre l'enllaç C-Cl de l'1,3,5-triazina **61**, per part dels grups amino de l'1,4-diaminoantraquinona (**60**), amb l'objectiu d'obtenir el colorant funcionalitzat **62** (**Esquema 81**). La triazina **61** s'obté per $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ controlada sobre el clorur de cianuril per part del dodecantiol, en THF (anh.) a 0 °C i usant DIPEA com a base, obtenint-se amb un rendiment del 83 %.¹¹⁸



¹¹⁸ Niembro, S.; Vallibera, A.; Moreno-Mañas, M. *New J. Chem.* **2008**, 32, 94.



Esquema 81 Síntesi de la triazina **61** (superior) i intent de preparació del colorant **62** mitjançant S_NAr (inferior).

Per a la preparació de **62** es va tenir en consideració la formació de HCl en una quantitat estequiomètrica amb el producte, és per això que es va addicionar la base. D'altra banda era remarcable la baixa solubilitat de l'1,4-diaminoantraquinona en dissolvents apolars, encara que això no hauria d'haver suposat un impediment, ja que si la reacció segueix un mecanisme tipus addició-eliminació l'ús d'un dissolvent polar apròtic era adequat.¹¹⁹

El resum dels intents efectuats es troba a la **Taula 17**.

Taula 17 Intents de preparació del colorant **62** emprant diferents dissolvent, bases i temperatures.

Entrada ^a	Dissolvent ^b	Base (eq.)	T ^a (°C)	Resultat
1	THF	DIPEA (1.5)	t.a.	60 + 61
2	THF	DIPEA (1.5)	66	60 + 61
3	DMF	DIPEA (1.5)	t.a.	60 + 61
4	Piridina	DIPEA (1.5)	t.a.	60 + 61
5	DMSO	DIPEA (1.5)	140	60 + 61
6	THF	Cs ₂ CO ₃ (1.5)	66	60 + 61
7	THF	NaH (1.5)	66	60 + 61
8	Diglime	NaH (7.5)	130	60 + 61
9	CH ₃ CN:THF (2:1)	NaH (7.5)	reflux	no identificat
10	CH ₃ CN:THF (2:1)	Cs ₂ CO ₃ (1)+ Bu ₄ NCl (0.01)	reflux	60 + 61
11	CH ₃ CN:THF (2:1)	Cs ₂ CO ₃ (10)+ Bu ₄ NCl (0.01)	reflux	no identificat

¹¹⁹ Silvana, C.; Sbarbati, N. *Arkivoc* **2003**, x, 95.

12 CH₃CN:THF (2:1) Cs₂CO₃ (10)+ Bu₄NCl (1) reflux degradació

^aRelació molar **60:61** és 1:2 (1:1 eq.). Temps de reacció 16 h. Concentració **60** és 0.01 M. Reaccions sota atmosfera inerta (N₂/Ar).

^bTots els dissolvents anhidres, llevat del diglime.

Durant la reacció era important evitar la presència de bons nucleòfils com l'aigua, els alcohols o les amines primàries. És per aquest motiu que es varen usar dissolvents polars apròtics anhidres i bases no nucleòfiles com la DIPEA, el NaH i el Cs₂CO₃.

Com es pot apreciar a la **Taula 17**, els primers intents es van dur a terme usant THF anhidre com a dissolvent i DIPEA com a base (**Taula 17**, entrades 1 i 2). En un primer intent a t.a. no es va observar reacció, per això, al cap de 16 hores es va repetir la reacció elevant la temperatura fins a fer refluir el THF (66 °C aprox.). En aquestes condicions més energètiques el resultat obtingut va ser el mateix que a temperatura ambient.

La reacció es va repetir canviant el dissolvent, primer per DMF anhidre (**Taula 17**, entrada 3), i després per piridina seca amb DIPEA (**Taula 17**, entrada 4), sense observar-se reacció en cap dels dos casos.

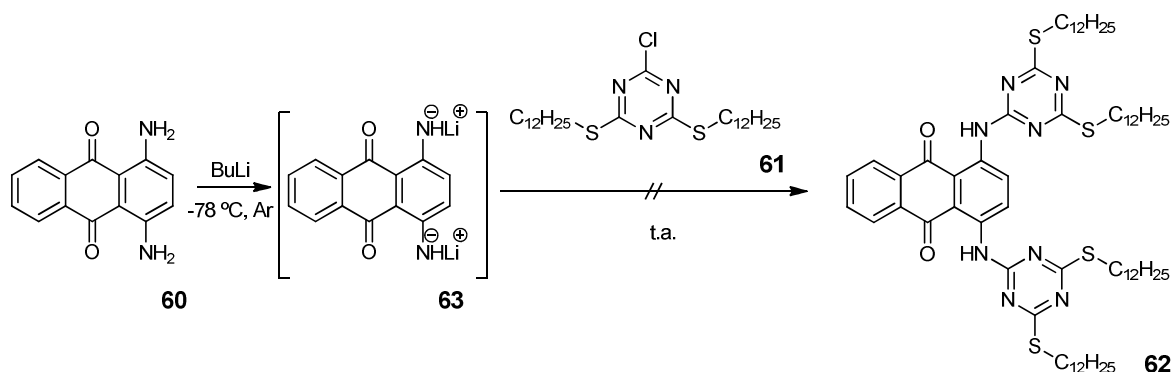
Seguidament es va assajar el DMSO (**Taula 17**, entrada 5), un dissolvent que, tot i que sol donar excel·lents resultats en aquest tipus de reaccions, és poc pràctic de treballar-hi ja que dificulta tant el seguiment de la reacció (¹H-RMN i/o TLC) com la purificació a causa del seu alt punt d'ebullició. La reacció es va sotmetre a una temperatura de 140 °C durant 16 hores recuperant-se, novament, els reactius inicials.

En aquest punt es va decidir retornar al THF però canviant la base. Ni el Cs₂CO₃ (**Taula 17**, entrada 6) ni el NaH (**Taula 17**, entrada 7) van donar resultats diferents que la DIPEA.

Reprement la idea de fer la reacció a alta temperatura es va provar d'usar diglime com a dissolvent, a 130 °C i NaH en molta més quantitat, 7.5 eq. (**Taula 17**, entrada 8). Malgrat forçar les condicions d'aquesta forma no es va aconseguir reacció.

Posteriorment, es va decidir emprar mescles de dissolvents. Quan es va utilitzar una mescla CH₃CN:THF 2:1 com a dissolvent es va aconseguir una conversió propera al 100 % tant usant un excés de NaH (**Taula 17**, entrada 9), com un excés de Cs₂CO₃ (amb Bu₄NCl per facilitar-ne la transferència de fase) (**Taula 17**, entrada 11). Malauradament els crús que es van obtenir contenien gran nombre de productes diversos, que no es van poder separar ni identificar apropiadament. Amb l'objectiu d'evitar la formació d'una mescla tan complexa es va reduir la quantitat de Cs₂CO₃ fins a 1 eq., però aleshores es van obtenir novament els reactius inicials (**Taula 17**, entrada 10).

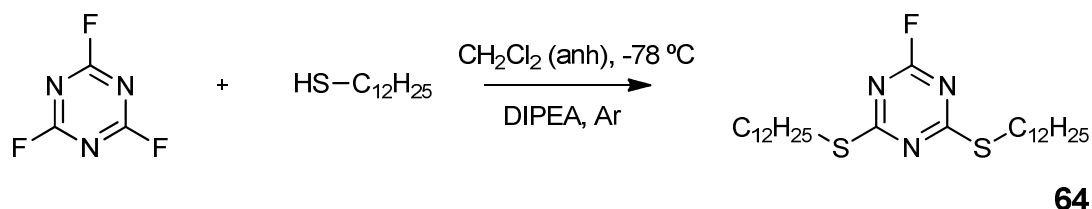
Després de totes aquestes proves es va assumir que la reacció no funcionaria, tal i com estava plantejada inicialment, i es va proposar una nova estratègia: usar una base forta per formar l'amidur **63**, molt més nucleòfil que l'amina **60**, per a fer-lo reaccionar *a posteriori* amb **61** (Esquema 82).



Esquema 82 Formació de l'amidur **63** i posterior intent de S_NAr sobre **61** per a preparar **62**.

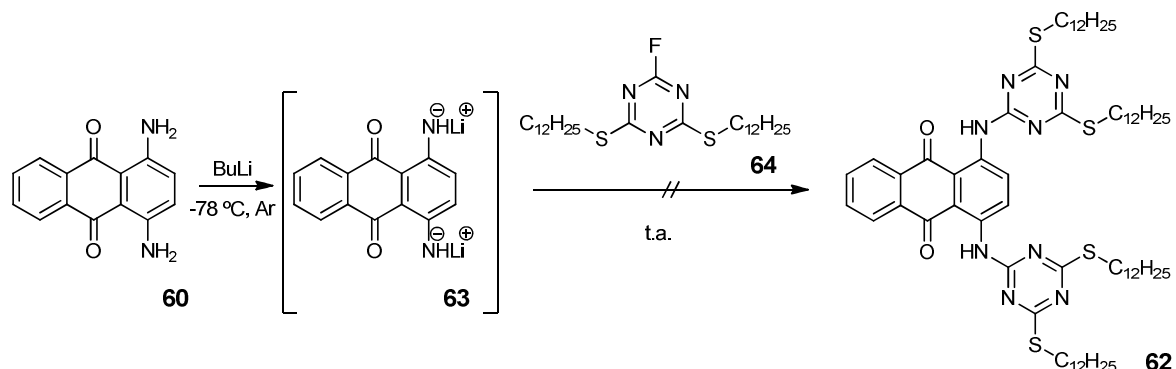
La desprotonació de **60**, per formar l'amidur de liti **63**, va tenir lloc per acció del BuLi (1.1 eq.), sota atmosfera inerta, a -78 °C i en THF (anh.). Al cap d'una hora el cru de reacció va adquirir un intens color blau marí, aleshores es va afegir 1 eq. de **61** dissolt en THF (anh.). Es va deixar evolucionar fins a t.a. i a les 4 hores se'n va analitzar una alíquota, determinant-se que la reacció no havia tingut lloc, restant **60** i **61**. La reacció es va aturar després de 16 hores, sense que hi hagués hagut cap canvi en la composició.

Es va considerar l'alternativa d'augmentar la reactivitat de **61**. És àmpliament acceptat que la S_NAr funciona millor sobre un enllaç C-F que sobre un C-Cl, per aquest motiu es va sintetitzar l'1,3,5-triazina **64**, anàloga a **61** però canviant l'àtom de clor per fluor. La síntesi va ser més costosa que la de **61** ja que l'augment de reactivitat en dificultava el control, obtenint-se amb més facilitat el producte trisubstituit. Una vegada optimitzada la síntesi es va obtenir **64** amb un rendiment químic del 76 % (Esquema 83).



Esquema 83 Preparació de la triazina **64** derivada del fluorur de cianuril.

El següent pas va ser repetir el procediment usat per a la triazina **61** però reemplaçant-la per **64** (Esquema 84).



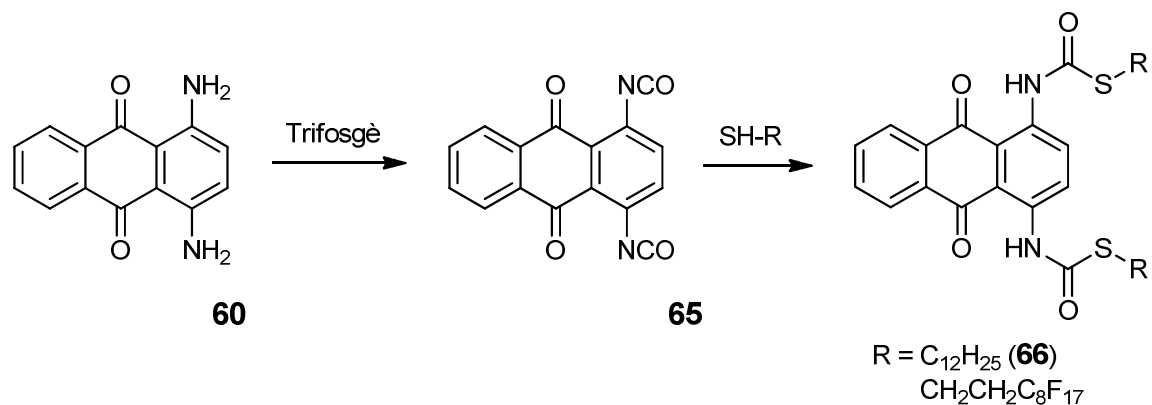
Esquema 84 Formació de l'amidur **63** i posterior intent de S_NAr sobre **64** per a preparar **62**.

La reacció es va dur a terme en THF (anh.) i es va obtenir una mescla complexa i no identificable, similar a la que s'obté quan l'electròfil és el propi fluorur de cianuril. Es va intentar disminuir la reactivitat canviant el dissolvent per CH_2Cl_2 (anh.), i el resultat va ser la recuperació total dels reactius inicials.

Veient la dificultat de la reacció es va decidir abandonar la S_NAr directa de **60** sobre **61/64**, optant-se com a alternativa per la formació d'un enllaç urea.

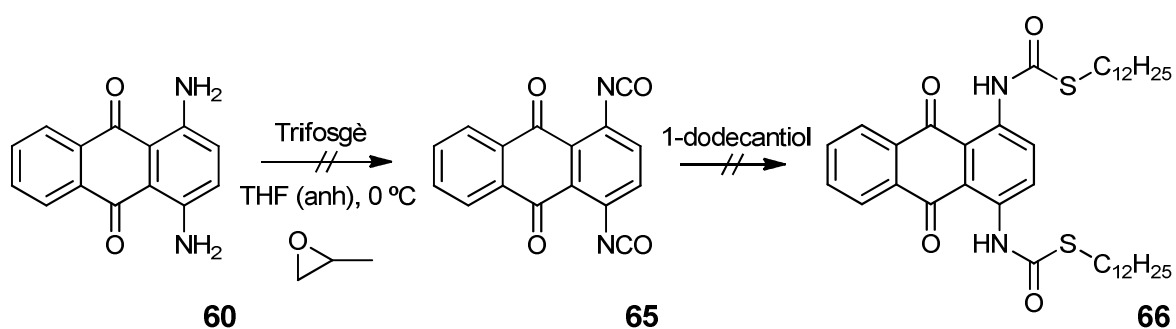
3.1.2. Intent de formació d'un derivat isocianat de l'1,4-diaminoantraquinona i posterior reacció amb un nucleòfil

La idea inicial consistia en sotmetre l'1,4-diaminoantraquinona al trifosgè, molt reactiu, per aconseguir formar-ne l'isocianat. En una segona etapa, aquest isocianat reaccionaria amb un nucleòfil com l'1-dodecantiol per formar el *S*-tiocarbamat corresponent (**Esquema 85**).



Esquema 85 Intent de formació de l'isocianat **66** i posterior intent de formació dels *S*-tiocarbamat corresponents.

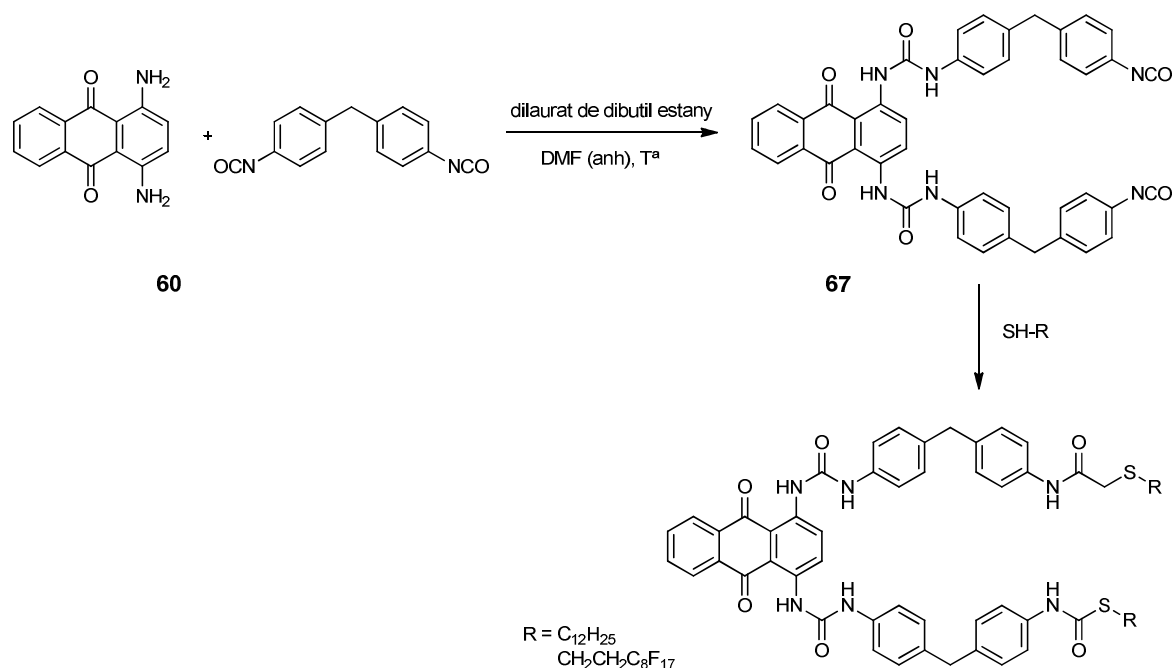
La reacció es va fer seguint unes condicions ja descrites que havien demostrat la seva eficàcia per a diferents anilines.¹²⁰ Adaptant aquest procediment es va dissoldre, sota atmosfera inerta, l'1,4-diaminoantraquinona (1 eq.) i el trifosgè en THF anhidre. Cada mol de trifosgè genera 3 mols de fosgè, de manera que la quantitat de trifosgè usada va ser la necessària per a generar 1 eq. de fosgè. Aleshores la mescla es va refredar fins a 0 °C i s'hi va afegir lentament una dissolució d'òxid de propilè (2 eq.) en THF (anh.), que actua com a base. Al cap d'una hora de reacció el color va canviar a marró fosc, s'addicionaren 1.25 eq. d'1-dodecantiol i es va deixar reaccionar (**Esquema 86**).



Esquema 86 Intent de formació de l'isocianat **65** i posterior intent de formació del *S*-tiocarbamat **66**.

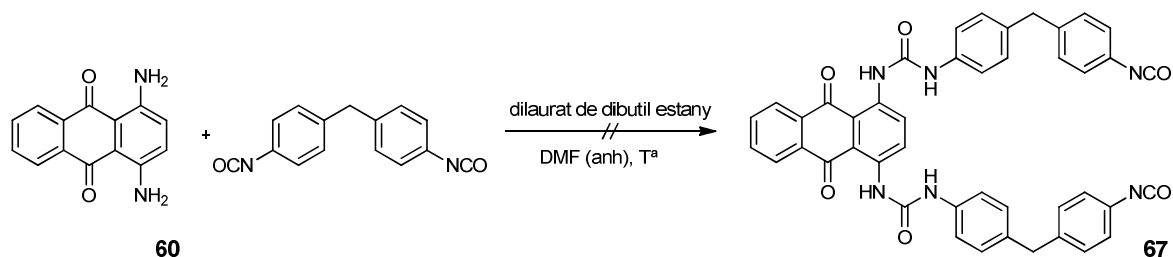
El seguiment per TLC va revelar que al cap d'1.5 hores la reacció no avançava més, s'evaporà el dissolvent i s'analitzà el cru per ¹H-RMN. L'anàlisi per ¹H-RMN va indicar per una banda, que havia quedat molt tiol sense reaccionar i per l'altra, que hi havia una gran diversitat de senyals aromàtics. Aquests senyals podrien correspondre a multitud de substàncies: el monoisocianat, el diisocianat, un producte de polimerització, productes de degradació i, eventualment, el producte desitjat. Malgrat que en aquesta mescla es trobés el producte desitjat, seria tan baix el rendiment que no serviria com a mètode sintètic. Per aquest motiu es va decidir intentar formar la urea fent reaccionar l'1,4-diaminoantraquinona amb un diisocianat comercial, el diisocianat de difenilmetà. Va escollir-se per dos motius: el primer és que al tractar-se d'un diisocianat permet la formació d'un nou enllaç urea, una vegada format el producte **67** (**Esquema 87**), i el segon és l'experiència de certs membres del grup en el seu ús.

¹²⁰ Slenick, H. G.; Barrow, J. C.; Nantermet, P. G.; Connolly, T. M. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *1*, 47.



Esquema 87 Síntesi dels *S*-tiocarbamats mitjançant l'ús d'un isocianat doble com espaiador.

La reacció es va dur a terme, tal i com indica a l'**Esquema 88**, en DMF (anh.) sota atmosfera inerta, usant 0.05 eq. de dilaurat de dibutil estany com a catalitzador i, inicialment, a temperatura ambient.



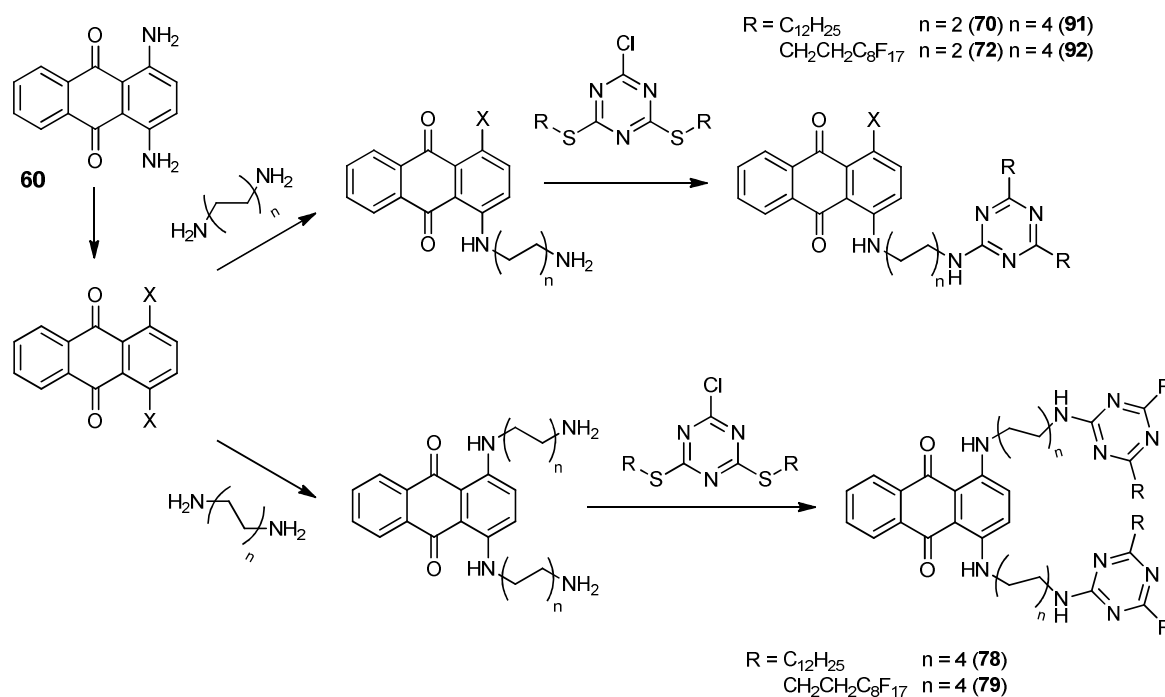
Esquema 88 Intent de formació del derivat d'urea **67** per reacció entre **60** i el diisocianat de difenilmetà.

Amb l'objectiu de minimitzar la formació de polímers, es va limitar la quantitat d'isocianat a 1.1 eq. i es va afegir, sobre aquest, la dissolució d'1,4-diaminoantraquinona lentament. La reacció es va monitoritzar per TLC i, veient que un cop assolides les 16 hores restava present una gran quantitat dels reactius, es va decidir augmentar la temperatura fins a 100 °C. Al cap de 16 hores més es va analitzar una alíquota per $^1\text{H-RMN}$, observant-se únicament 1,4-diaminoantraquinona i diisocianat de difenilmetà.

Després d'aquests resultats es va sospesar la viabilitat d'aconseguir fer reaccionar els grup amino. Aquesta manca de reactivitat podria explicar-se de la següent forma: la presència dels dos grups amino no es tradueix, si ens basem en el punt de fusió, en un augment de la cohesió molecular ja que l'antraquinona fon a 286 °C mentre que l'1,4-diaminoantraquinona ho fa a 260 °C. Això podria significar que es formen enllaços d'hidrogen intramoleculars de forma predominant, similar al comportament de l'*o*-nitrofenol. Si aquest fenomen tingués lloc explicaria, com a mínim en part, la gran estabilitat observada. Tenint en compte tot això, es va decidir iniciar una nova estratègia sintètica.

3.2. Estratègia sintètica B: 1,4-dinitroantraquinona com a punt d'inici

Aquesta nova estratègia consistia en un gir, un *umpolung* en la reactivitat del nucli d'antraquinona que passaria a ser electròfil en comptes de nucleòfil. Per fer-ho, calia substituir l'1,4-diaminoantraquinona per un compost similar però electròfil (**Esquema 89**).



Esquema 89 Estratègia proposada per a la síntesi dels colorants monocadena **70**, **72**, **91** i **92** i pels colorants bicadena **78** i **79**.

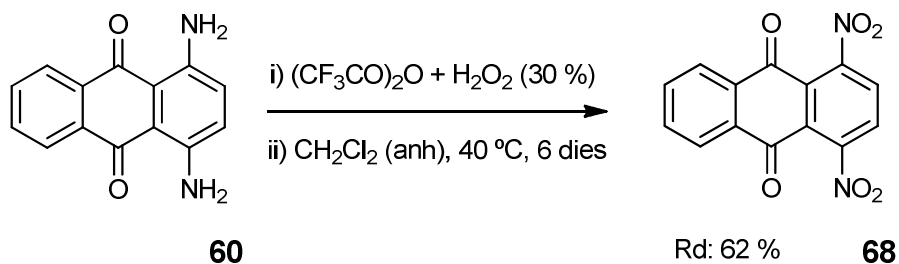
El primer substitut en que es va pensar per a l'1,4-diaminoantraquinona fou l'1,4-dicloroantraquinona, ja que l'1,4-difluoroantraquinona no era comercial, però després d'una intensa recerca bibliogràfica es va trobar un article en el que els autors afirmaven que la cinètica de la S_NAr de l'1,4-dinitroantraquinona és prop de 50 vegades més ràpida que la del

compost clorat.¹²¹ El principal problema era que l'1,4-dinitroantraquinona no és comercial i l'únic mètode de síntesi descrit consisteix en l'oxidació de l'1,4-diaminoantraquinona usant H_2O_2 al 90 %, que tampoc és assequible comercialment. Com alternativa per obtenir l'oxidant, existeixen equips específics per a la seva producció, però són molt costosos. La concentració per destil·lació també és possible però el risc d'explosió és molt gran, especialment sense l'equip ni l'experiència suficient. És per això que, descartat l'ús de H_2O_2 al 90 %, la primera part d'aquesta segona estratègia començava amb la preparació d'1,4-dinitroantraquinona, de forma segura i amb els materials i reactius d'ús comú.

3.2.1. Preparació de l'1,4-dinitroantraquinona

El mètode de preparació descrit¹²¹ emprava H_2O_2 (90 %) i anhídrid trifluoroacètic per a generar *in situ* l'àcid trifluoroacètic, encarregat d'oxidar els grups amino a nitro. Malgrat que altres autors havien descartat¹²² la viabilitat del H_2O_2 (30 %), es va intentar adaptar el mètode a l'ús d'aquest. Per a fer-ho es va considerar la idea d'usar un excés d'anhídrid trifluoroacètic, perquè reaccionés amb gran part de l'aigua present en el H_2O_2 (30 %) i l'eliminés, generant l'oxidant prèviament a l'addició del substrat oxidable dissolt en el dissolvent. D'aquesta forma es pretenia crear una mescla fortament oxidant i amb una quantitat baixa d'aigua, llesta per a reaccionar amb l'1,4-diaminoantraquinona.

Així, es va aconseguir ajustar el sistema per a l'obtenció de l'1,4-dinitroantraquinona amb alta puresa (> 95 %), de forma segura, senzilla, i acceptablement eficient amb un rendiment del 62 % (**Esquema 90**).



Esquema 90 Preparació d'1,4-dinitroantraquinona **68**.

L'únic inconvenient d'aquesta metodologia era l'elevat temps de reacció, 6 dies a 40 °.

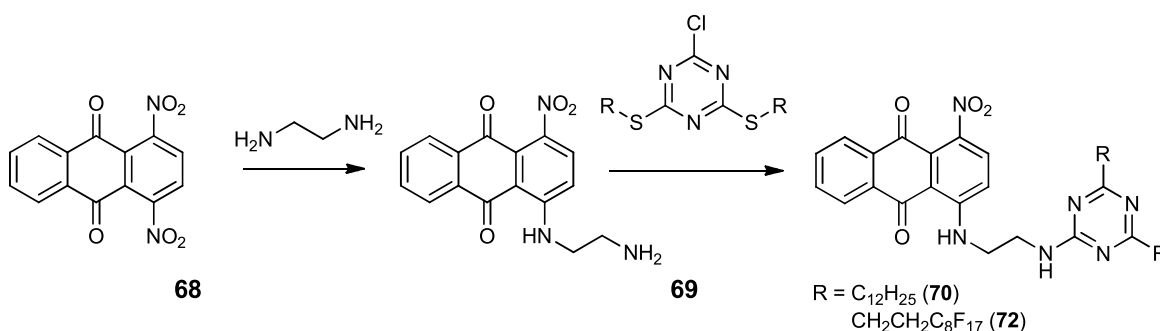
¹²¹ Krapcho, A. P.; Avery, K. L. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5662.

¹²² Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3470.

3.2.2. Síntesi dels colorants bifuncionals **70** i **72** mitjançant la monosubstitució de l'1,4-dinitroantraquinona

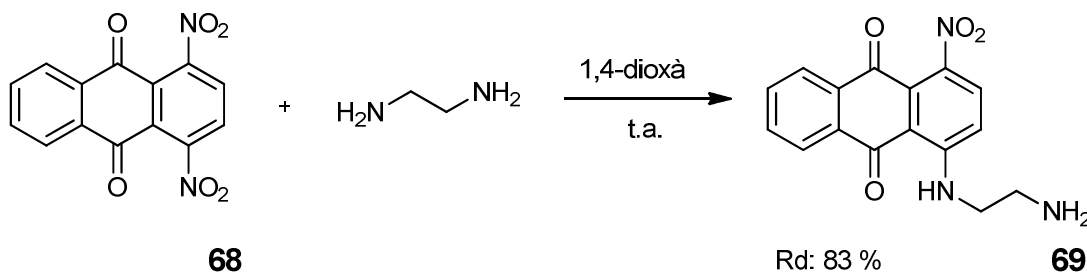
Un cop es va disposar d'1,4-dinitroantraquinona, es va dissenyar la síntesi dels primers colorants derivats d'aquesta. La mateixa referència bibliogràfica que suggeria l'ús d'1,4-dinitroantraquinona, també especificava que la substitució d'un grup nitro era molt assequible però en canvi, la substitució dels dos grups era extremadament difícil.

Per aquest motiu es va decidir preparar en primer lloc els colorants producte de la monosubstitució sobre l'1,4-dinitroantraquinona, **70** i **72** (**Esquema 91**).



Esquema 91 Proposta de síntesi dels colorants **70** i **72**, a partir de **68** mitjançant la substància intermèdia **69**.

A diferència de l'1,4-diaminoantraquinona, que té els grups amino units directament a l'anell i estan molt estabilitzats, **69** té un grup amino primari i lluny de l'anell aromàtic. Això va portar a creure que seria molt més reactiu. Per a preparar-lo, es va dur a terme la substitució d'un grup nitro de l'1,4-dinitroantraquinona per l'etilendiamina (**Esquema 92**).



Esquema 92 Preparació de **69** per substitució amb etilendiamina sobre **68** en dioxà.

La reacció és molt sensible a la concentració dels reactius, a la seva relació molar i al temps de reacció. Una quantitat excessiva d'etilendiamina (10 eq.) o un temps massa llarg (16 h) afavoria la formació d'un quitrà vermell que podria correspondre al producte de polimerització. Una quantitat massa baixa d'etilendiamina (1.5 eq.) afavoria la formació d'un producte que tampoc corresponia amb **69**. Per a les condicions optimitzades (6 eq.

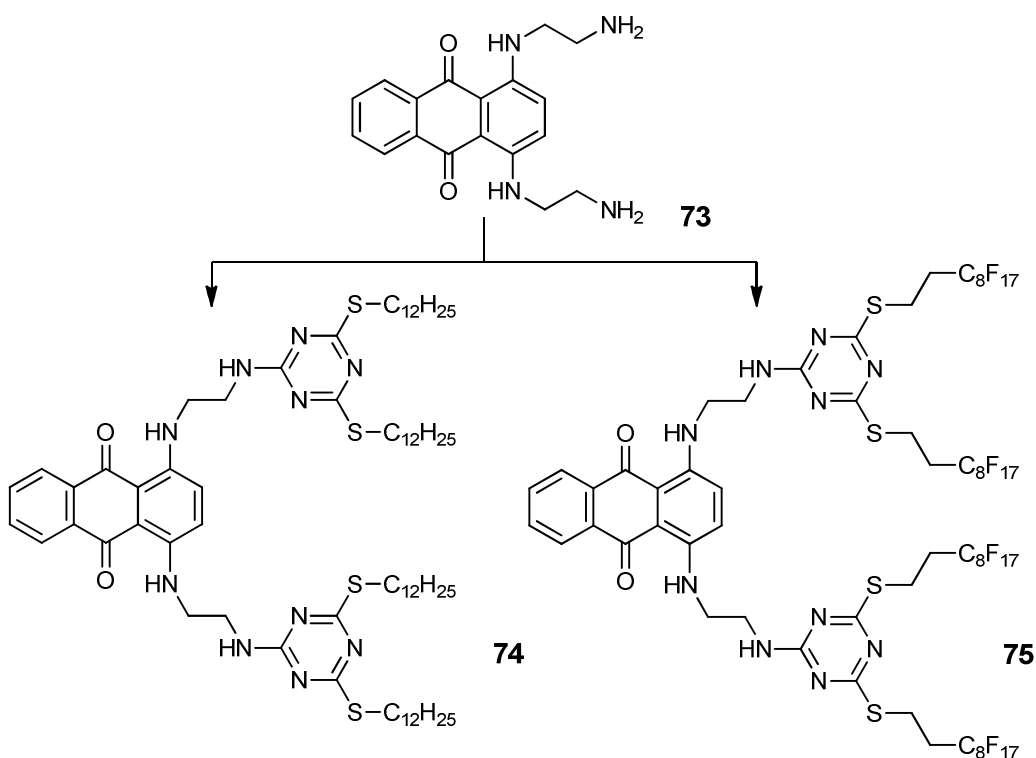
Sorprenentment la reacció de preparació de **72** va funcionar tan bé com la del seu anàleg hidrocarbonat, obtenint-se un rendiment quantitatiu en les mateixes condicions. Aquest comportament tan similar entre la molècula hidrocarbonada i el seu anàleg altament fluorat no és habitual, com quedarà plasmat més endavant.

Aquest colorant **72** representa la síntesi del primer colorant bifuncional altament fluorat derivat de l'antraquinona del present treball i, fins on hom té coneixement, de tot el panorama químic.

El segon escull consistia en substituir tots dos grups nitro de l'1,4-dinitroantraquinona, amb l'objectiu de preparar els colorants bifuncionals, els quals contenen una proporció major de les cadenes (tant hidrocarbonats com altament fluorats) en la molècula.

3.2.3. Síntesi dels colorants bifuncionals **78** i **79** mitjançant la disubstitució de l'1,4-dinitroantraquinona

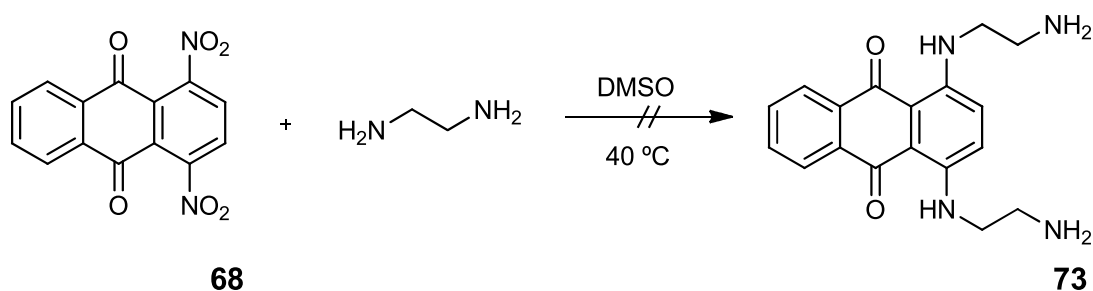
L'estratègia dissenyada per a l'obtenció de **74** i **75** va ser la doble substitució sobre la corresponent triazina (**61** o **71**) per part de la diamina **73**, en un procés *one-pot* (**Esquema 95**).



Esquema 95 Representació de la preparació dels colorants bifuncionals **74** i **75** des de **73**.

Per a seguir amb aquest procediment calia obtenir primer la diamina **73**, que permetria, en una segona etapa, la síntesi simètrica dels colorants bifuncionals **74** i **75**. La disubstitució dels grups nitro de l'1,4-dinitroantraquinona es podia aconseguir per dues vies: en un sola reacció de doble substitució sobre **68** amb el nucleòfil etilendiamina, o per etapes (dues substitucions subsegüents).

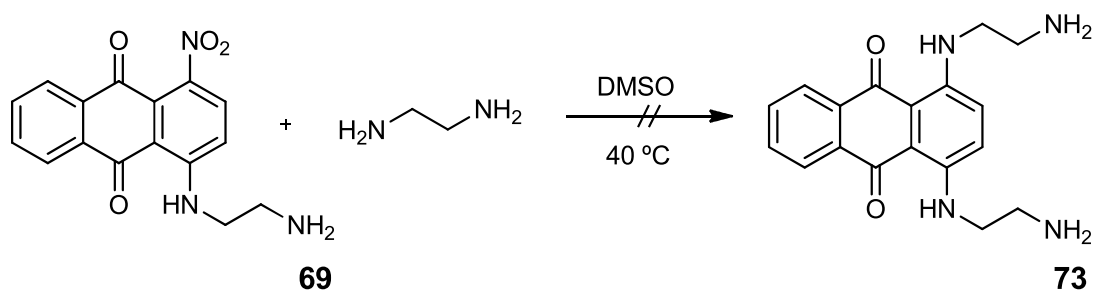
El primer intent per a sintetitzar la diamina **73** mitjançant S_NAr sobre **68** amb etilendiamina, es va dur a terme usant DMSO com a dissolvent a 40 °C, i pretenia preparar **73** en un sol pas (**Esquema 96**).



Esquema 96 Intent de síntesi directa de la diamina **73**, per disubstitució directa sobre **68**.

L'etilendiamina va ser usada en excés (16 eq.), fent-la actuar tant de nucleòfil com de base. La reacció es va deixar evolucionar 24 hores i se'n va analitzar el cru. Les anàlisis per 1H -RMN i TLC van revelar una mescla molt complexa de productes, molt difícil de separar i d'impossible identificació. Aquest resultat negatiu va fer abandonar la disubstitució *one-pot*.

Seguidament es va intentar la reacció per etapes, aprofitant que ja es disposava del compost monosubstituit **69**. Les condicions van ser les mateixes que les assajades per a la disubstitució *one-pot*, però canviant el reactiu **68** per **69** (**Esquema 97**).

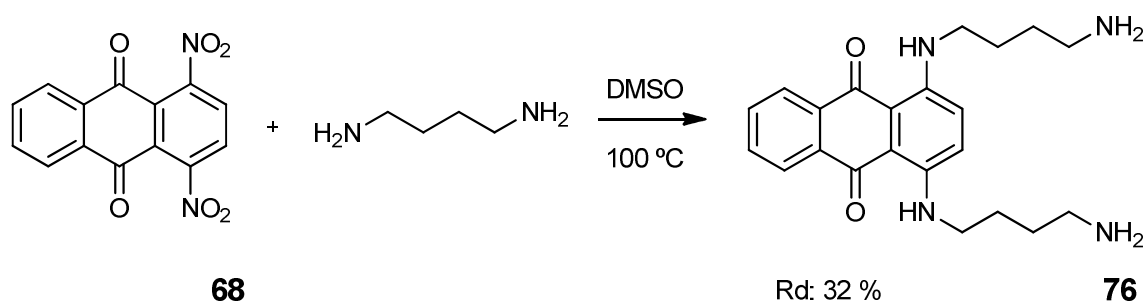


Esquema 97 Intent de síntesi de la diamina **73** per substitució sobre **69**.

El resultat de la reacció va ser força similar a l'obtingut pel primer cas de disubstitució directa: mescla molt complexa. Alguns dels subproductes que es podrien haver format, tant per la reacció de disubstitució directa com per la reacció per etapes, incloïen els resultants de l'atac de l'amina sobre l'anell aromàtic, formant l'anell de 6 baules.¹²¹ Per aquest motiu es va

substituir l'etilendiamina per l'1,4-diaminobutà, altrament anomenada putrescina pel olor fètid, i que té dos grups $-CH_2-$ de més. Aquesta elongació en 2 carbonis hauria d'impedir la formació de cicles termodinàmicament estables (5 i/o 6 baules), minimitzant la formació d'aquest tipus de subproductes i maximitzant el rendiment del producte de disubstitució desitjat, que ja no seria **73** sinó **76**.

Com que s'havia canviat l'amina per una de més favorable *a priori*, es va tornar a intentar la disubstitució *one-pot* (**Esquema 98**).

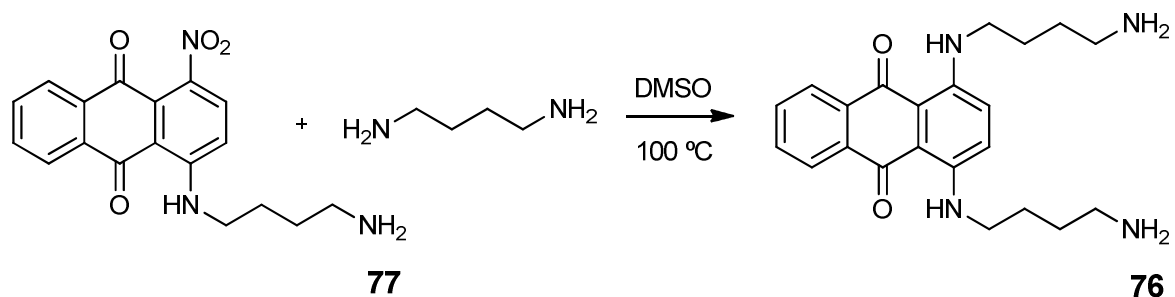


Esquema 98 Síntesi de la diamina **76**, per disubstitució directa sobre **68**.

La reacció es va assajar a diferents temperatures i usant diferents relacions molars entre **68** i l'1,4-diaminobutà, en les millors condicions (100 °C i 16 eq. d'1,4-diaminobutà durant 72 hores) es va obtenir **76** amb un rendiment químic del 32 %.

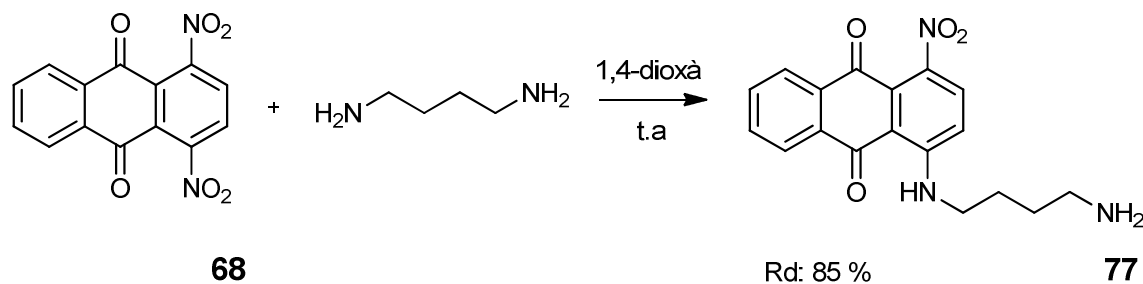
El major inconvenient que presenta la preparació d'aquest producte és la purificació; es parteix d'un escenari no gaire favorable: un compost molt polar en DMSO i acompanyat de subproductes també de gran polaritat. La primera part de la purificació consisteix en afegir CH_2Cl_2 i aigua al cru de reacció, podent-se extreure així tot el DMSO i una gran part d'1,4-diaminobutà. Malauradament, la gran polaritat del producte fa que se'n perdi una part relativament petita en cada extracció. La segona part consisteix en una cromatografia *flash* en columna, usant gel de sílice com a fase estacionària i una mescla tricomponent formada per $CHCl_3$, MeOH i Et_3N com eluent. La composició de la mescla varia en avançar la cromatografia a fi de fer més polar la fase mòbil i permetre l'elució de **76**, que interacciona enormement amb la fase estacionària. Aquesta purificació tan elaborada és el motiu pel qual el rendiment és tan baix.

Tot i poder-se aconseguir el producte, el procés era molt poc eficient i molt poc pràctic, per això es va explorar la síntesi en dues etapes (**Esquema 99**), tal i com ja s'havia intentat per a la preparació de **73**.



Esquema 99 Síntesi de la diamina **76** per substitució sobre **77**.

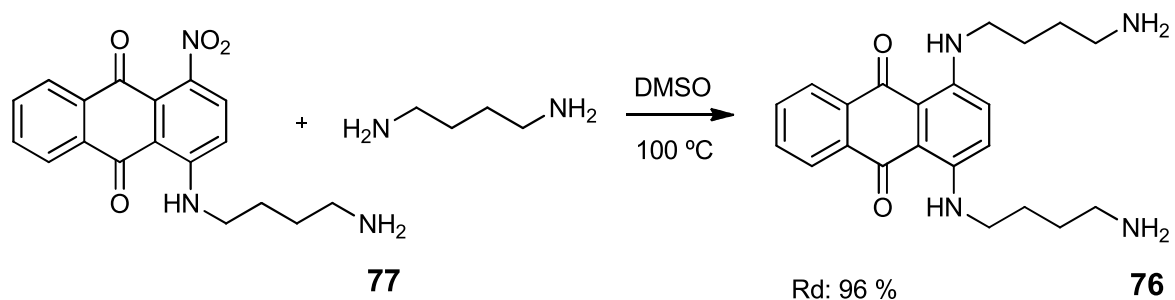
Abans de poder començar el procediment calia disposar de l'amina **77**. Per a obtenir-la es va seguir un procés sintètic molt similar a l'emprat per a la síntesi de l'amina **69**, substituint, lògicament, l'etilendiamina per 1,4-diaminobutà (**Esquema 100**).



Esquema 100 Preparació de **77** per S_NAr sobre **68** amb 1,4-diaminobutà en dioxà.

Al cap de 16 hores de reacció s'obtingué el producte amb un rendiment químic del 85 %. L'aspecte de **77** és molt similar al de **69** (com era d'esperar): un sòlid amb un color vermell molt intens.

Tan bon punt va estar disponible l'amina **77** es va sotmetre a les mateixes condicions que foren necessàries per a l'obtenció de **76 one-pot**: Excés d'1,4-diaminobutà en DMSO a 100 °C (**Esquema 101**).



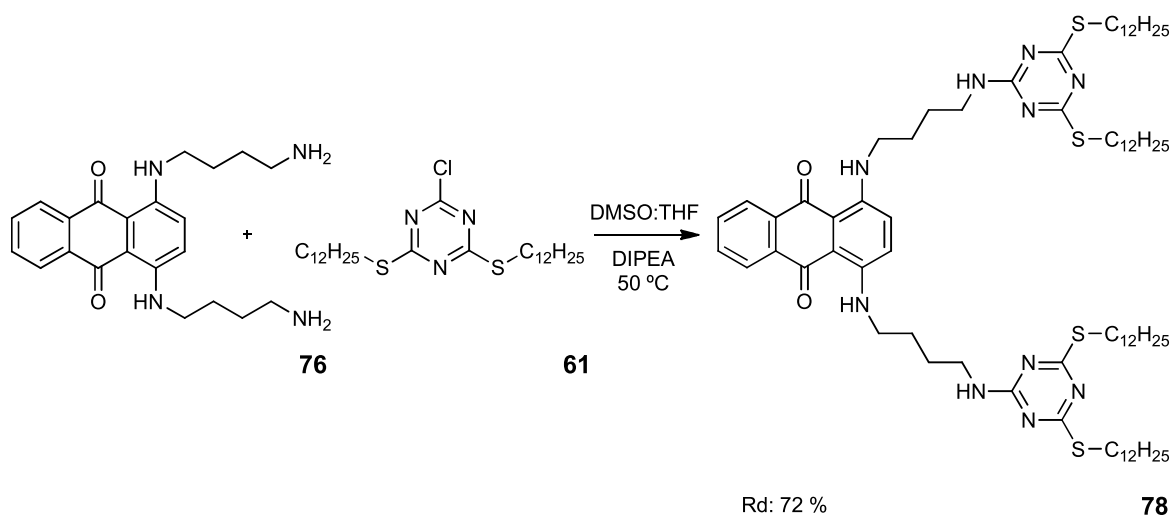
Esquema 101 Preparació de **76** per substitució sobre **77**.

Al cap de 16 hores de reacció s'observa un producte únic per TLC, fortament retintut i de color blau marí molt intens. S'afegeix al cru CH_2Cl_2 i aigua, s'extreu el producte i s'evapora el

dissolvent obtenint-se un sòlid blau d'elevada puresa, amb un rendiment químic del 96 %. És molt rellevant remarcar que **76** constitueix el primer colorant blau preparat en el present estudi.

En disposició ja de la diamina **76** es podia prosseguir amb l'obtenció de **78** i **79**, anàlegs de **74** i **75** però amb 2 carbonis més a l'espaiador, provinents d'haver canviat l'etilendiamina per 1,4-diaminobutà.

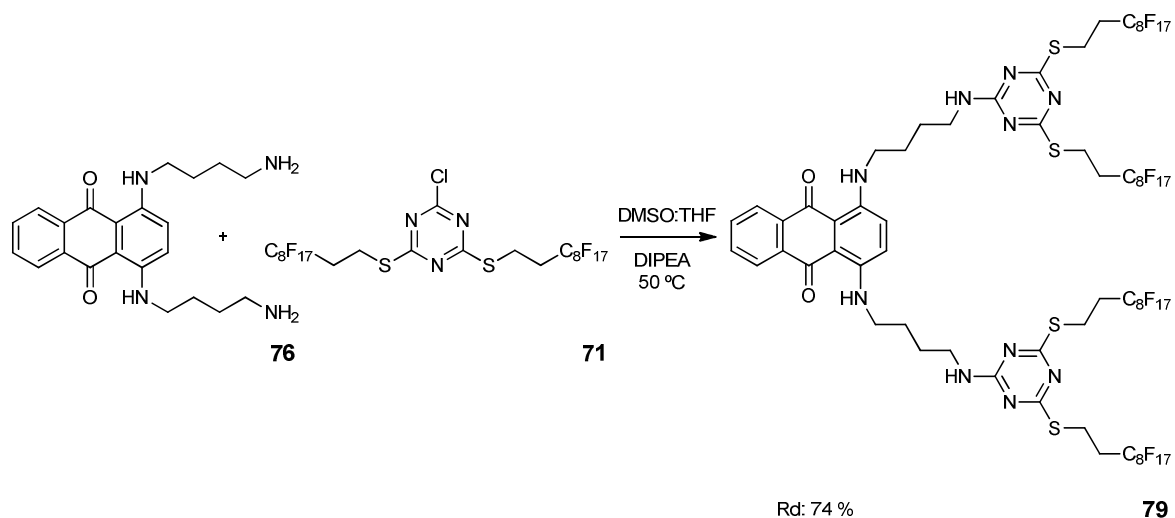
El primer colorant que es va preparar fou **78**, fent reaccionar la diamina **76** amb la triazina **61** (Esquema 102).



Esquema 102 Síntesi del colorant bifuncional **78**.

Es van assajar moltes condicions diferents, essent les més favorables l'ús de DMSO:THF (1:1) com a dissolvents, 1.5 eq. de la triazina **61** i 1.75 eq. de DIPEA com a base. Es va deixar reaccionar a 50 °C durant 16 hores. Passat aquest temps l'anàlisi per TLC va confirmar que la conversió era completa i es va procedir a separar el producte del DMSO mitjançant una extracció amb aigua i CH₂Cl₂. Posteriorment es va purificar el sòlid blau obtingut amb una cromatografia *flash* en columna, usant gel de sílice com a fase estacionària i una mescla CHCl₃:MeOH 98:2 com eluent. El procediment conclou amb la preparació del producte **78** amb un rendiment químic del 72 %.

Finalment es va procedir a la preparació de **79** d'una forma similar a la de **78** (Esquema 103).



Esquema 103 Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat **79**.

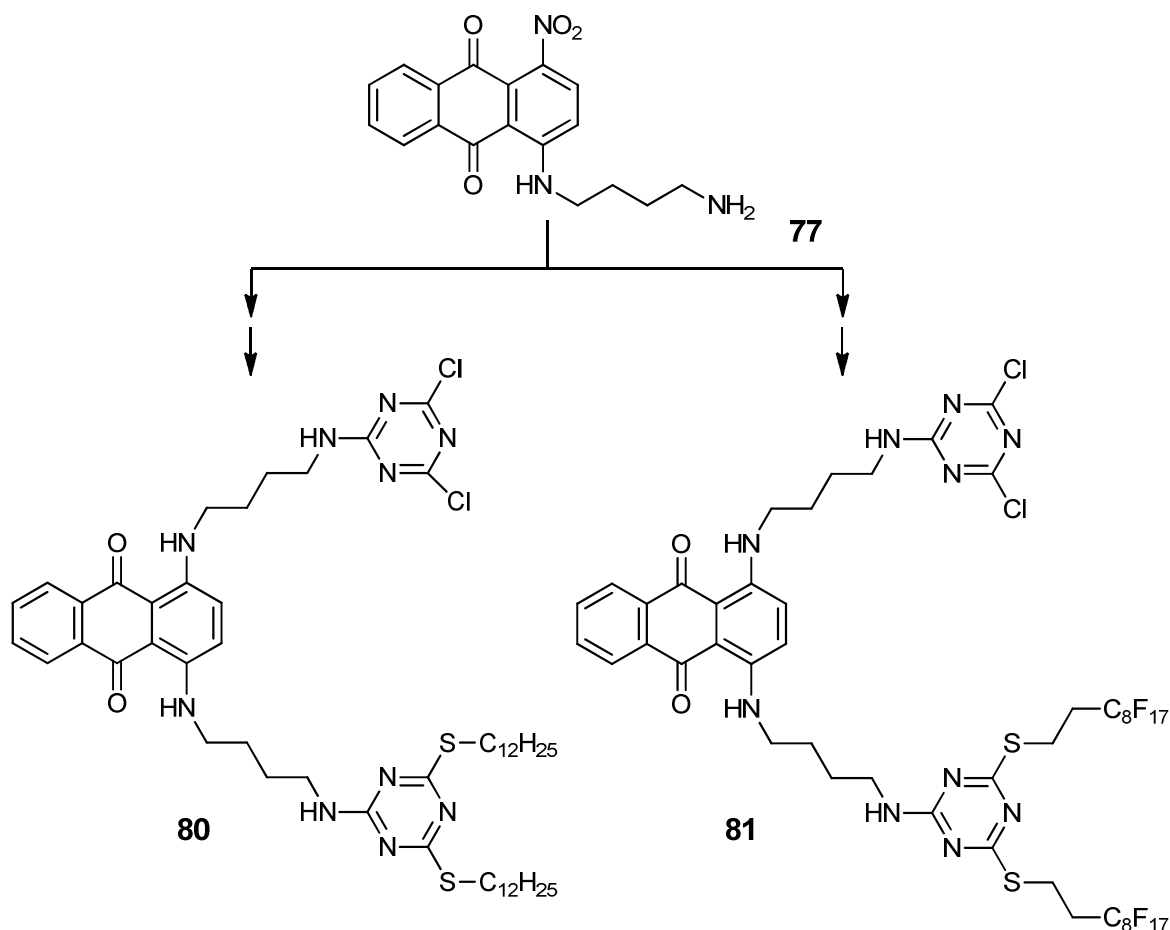
Les condicions van ser lleugerament diferents ja que per l'obtenció de **79** la relació DMSO:THF més favorable va ser 1:2, i el temps de reacció va augmentar fins a 96 hores. Un cop passat aquest temps es va evaporar el THF al rotavapor, es va decantar el cru de reacció sobre aigua i es va filtrar el precipitat recuperant-se un sòlid blau, el producte **79**. Aquest sòlid es va rentar amb més aigua i es va acabar de purificar mitjançant una separació per flotació en acetonitril. Aquesta tècnica es va poder aplicar ja que **79** és insoluble en CH_3CN i, per efecte fluorofòbic, retenia aire per no entrar en contacte directe amb el dissolvent, fet que li permetia surar. Contràriament, **71**, tot i ser insoluble en CH_3CN i contenir també molt fluor, no ho feia en el mateix grau i s'enfonsava. Un cop purificat es va obtenir el producte **79** amb un rendiment químic del 74 %.

És molt rellevant el fet que el colorant **79** contingui un nombre tan elevat d'àtoms de fluor (68) i un percentatge en pes d'aquest element del 53 %. Aquestes xifres sobre la quantitat de fluor són inusualment altes i haurien de dotar al producte d'un altíssim caràcter hidrofòbic; és igualment excepcional la seva notable solubilitat en els dissolvents orgànics més comuns, fet que el situa en posició favorable respecte altres molècules altament fluorades que són insolubles, ja sigui a l'hora de fer-lo reaccionar, de dispersar-lo o d'analitzar-lo.

3.2.4. Síntesi dels colorants polifuncionals reactius **80 i **81** mitjançant la substitució diferencial de l'1,4-dinitroantraquinona**

Els colorants bifuncionals sintetitzats fins ara són interessant des del punt de vista químic, són potencialment aplicables com a pigments en pintures, resines, benzines, ceres i lubricants o dispersos en diferents matrius polimèriques, però com a colorants de fibres tèxtils tenen un

inconvenient important: no presenten afinitat per les fibres ni reaccionen amb elles. A fi de solucionar-ho es van projectar dos colorants potencialment hidrofòbics polifuncionals que reaccionessin amb el cotó, creant enllaços covalents que asseguressin la seva fixació; un d'ells contenint cadenes hidrocarbonades llargues (**80**) i l'altre, cadenes llargues altament fluorades (**81**). Aquests dos colorants havien de ser sintetitzats usant l'amina **77** (**Esquema 104**), ja que la primera ruta sintètica plantejada consistia en funcionalitzar un sol grup amino de la diamina **76** però va fracassar, obtenint-se els productes de disubstitució **78** o **79** (segons la triazina corresponent, **61** o **71**) i la diamina **76**. En altres paraules, com que es pretenia controlar la mono funcionalització de la diamina **76** s'usaren només 0.5 eq. de la triazina corresponent però, sorprenentment, existeix una preferència clara per a la disubstitució i, en conseqüència, tota la triazina es va usar per a formar els productes difuncionalitzats **78** o **79**, restant diamina **76** sense reaccionar en una relació molar 1:1.

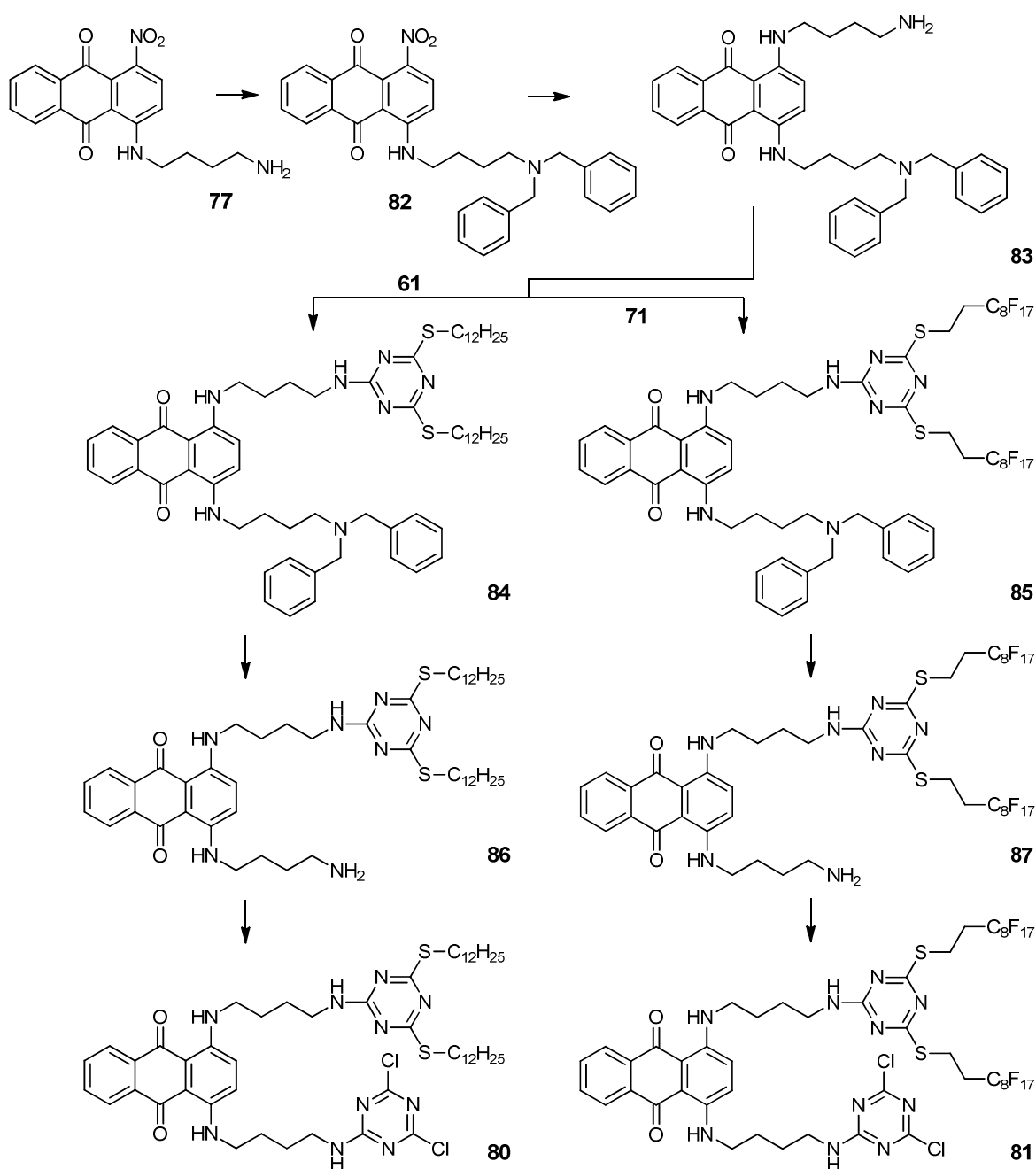


Esquema 104 Representació de la preparació dels colorants polifuncionals hidrofòbics **80** i **81** des de **77**.

Com que era impossible controlar el grau de substitució es van buscar estratègies per a diferenciar químicament els dos grups amino primaris reactius.

3.2.4.1. Ruta basada en protegir amb el grup benzil l'amina 77

La segona ruta sintètica que es va plantejar per a la síntesi de **80** i **81** consistia en la protecció del grup amino de l'amina **77**, la posterior substitució del grup nitro restant de **82** per 1,4-diaminobutà, amb la corresponent formació de la diamina monoprotegida **83**. Aleshores es faria reaccionar el grup amino primari amb la triazina corresponent (**61** o **71**) per a formar el colorant potencialment hidrofòbic **84** o **85** que, un cop desprotegit el grup amino (**86** i **87**), reaccionaria amb el clorur de cianuril per a obtenir els colorants polifuncionals reactius objectiu **80** i **81** (**Esquema 105**).

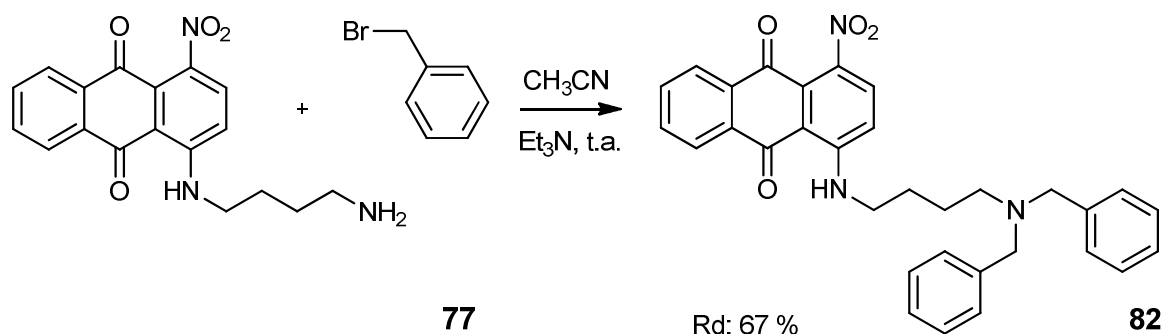


Esquema 105 Ruta sintètica proposada per a la preparació dels colorants polifuncionals **80** i **81** basada en la protecció del grup amino de **77**.

Com ja s'ha comentat, el pas clau d'aquesta ruta sintètica era la protecció del grup amino de **77**, que suposaria la diferenciació química respecte el segon grup amino, quan aquest fos introduït (**82**).

Protecció del grup amino de **77**

Per a l'elecció del grup protector es va haver de tenir en consideració que seria sotmès a les condicions necessàries per aconseguir les transformacions químiques posteriors, en conseqüència aquest grup protector no podia ser làbil però, sobretot, no podia ser sensible ni als àcids ni a les bases ni als nucleòfils. Aquests requeriments reduïen dràsticament el nombre d'opcions, descartant alguns dels grups protectors més habituals com el *t*-butiloxicarbonil (BOC) o el 9-fluorenilmetiloxicarbonil (Fmoc). Es va escollir el grup benzil (Bn) ja que aquest només és sensible a la hidrogenòlisi, procés que no forma part de cap altre pas en la ruta sintètica **Esquema 105**). La reacció de protecció consistia en l'atac nucleòfil de l'amina sobre el bromur de benzil, en medi bàsic (**Esquema 106**).



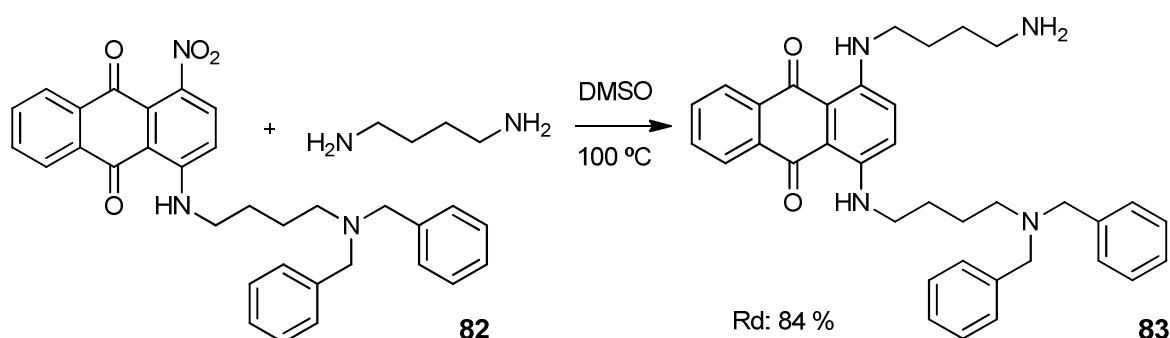
Esquema 106 Protecció del grup amino de **77** amb bromur de benzil per a formar el producte protegit **82**.

Els primers assajos es van dur a terme addicionant quantitats relativament baixes de bromur de benzil (1.2 - 4 eq.) i s'obtingueren mesclades del producte protegit amb dos grups benzil **82**, el producte protegit amb un sol grup benzil i l'amina **77** sense reaccionar. Aleshores es va decidir augmentar la quantitat de bromur de benzil, a fi de potenciar la formació de **82** i augmentar la conversió. Emprant 10 eq. de bromur de benzil i 20 eq. de trietilamina en acetonitril s'obtingué, al cap de 16 hores i a temperatura ambient, el producte **82** amb un rendiment químic del 67 %. Tanmateix, també es va obtenir el producte de protecció amb un sol grup benzil amb, un rendiment químic del 27 %.

Substitució del grup nitro de l'amina protegida **82**

El següent pas de la ruta sintètica és *a priori* el més compromès de tots. La substitució del primer grup nitro de l'1,4-dinitroantraquinona és un procés molt afavorit, però el segon ja no es beneficia d'una activació tan gran, requerint unes condicions més dràstiques.

Les condicions de reacció que van donar millor resultat són molt similars a les usades per a la preparació de la diamina **76**, i consten de l'ús de DMSO com a dissolvent i d'un excés d'1,4-diaminobutà (10 eq.) a 100 °C (**Esquema 107**). El sistema es va deixar evolucionar 16 hores a 100 °C aconseguint-se, després de purificar, el producte **83** amb un rendiment químic del 84 %.

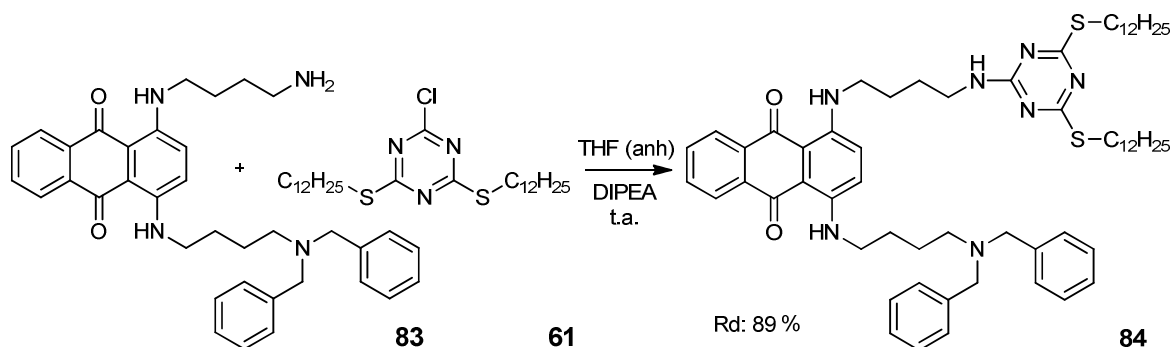


Esquema 107 Substitució del grup nitro de **82** amb 1,4-diaminobutà per a obtenir **83**.

És en aquest punt on la ruta sintètica s'escindeix en dues parts, l'una orientada a la preparació del colorant polifuncional reactiu amb cadenes hidrocarbonades **80**, i l'altra orientada a la síntesi del colorant polifuncional reactiu amb cadenes altament fluorades **81**. La branca corresponent als productes no fluorats es pretenia desenvolupar primer, ja que implicava una química molt més assequible. D'aquesta manera, les troballes efectuades ajudarien a la consecució dels compostos fluorats anàlegs.

S_NAr de **83** sobre la triazina **61** per a formar el colorant bifuncional **84**

Per a la preparació del colorant bifuncional **84** es va seguir el mateix procediment que l'emprat per a la síntesi dels colorants **70** i **72** però a t.a. (**Esquema 108**). La mescla reactiva de **83** i **61** es va deixar reaccionar durant 16 hores, passat aquest temps es va evaporar el dissolvent i es va purificar el cru de reacció, obtenint-se el producte **84** en forma de sòlid blau, amb un rendiment del 89 %.

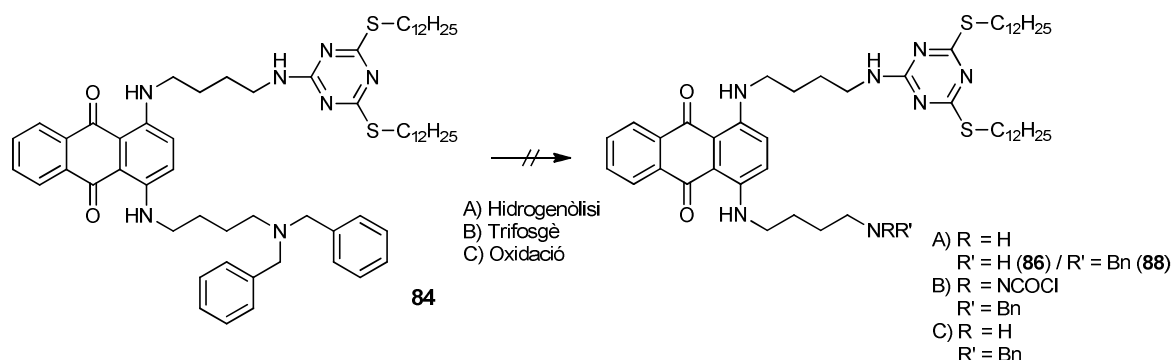


Esquema 108 Síntesi del colorant **84** hidrofòbic bifuncional.

El següent pas consistia en la desprotecció de l'amina, una etapa teòricament molt assequible.

Desprotecció de l'amina **84**

Hi ha descrits molt procediments per a desprotegir les amines benzíliques, la majoria dels quals utilitzen l'hidrogen per a reduir l'amina benzílica a amina primària, aprofitant l'estabilització extra que ofereix la posició benzílica.¹²⁴ La font d'hidrogen acostuma a ser, o bé el propi gas a pressió, o bé generat *in situ*. Altres mètodes es basen fer reaccionar la benzilamina amb trifosgè, donant com a resultat el clorur de carbamoil corresponent (RR'NCOCl).¹²⁵ Fins i tot se n'han desenvolupat que usen oxidants com el nitrat amònic de ceri (CAN).¹²⁶ Amb l'objectiu de desprotegir **84**, es van assajar nombroses metodologies i condicions diferents. Inicialment es va realitzar una sèrie d'experiments d'hidrogenòlisi (**Esquema 109, A**), seguidament, una sèrie d'experiments amb trifosgè (**Esquema 109, B**) i, finalment, una sèrie de reaccions d'oxidació (**Esquema 109, C**).



Esquema 109 Reacció de desprotecció de l'amina benzílica **84**.

Es va començar posant en pràctica el mètode d'hidrogenòlisi ja que és el més estès, estudiat i sol donar, en la majoria de casos, bons resultats. Els experiments es realitzaren seguint condicions ja descrites (**Taula 18**), algunes implicaven l'addició d'àcid,¹²⁷ de base,¹²⁸ així com també n'hi havia que no adicionaven ni l'un ni l'altre.¹²⁹

Taula 18 Condicions d'hidrogenòlisi de **84** assajades.^a

Entrada	Reductor ^b	Catalitzador	Dissolvent	T ^a (°C)	t (h)
1	H ₂ (2)	Pd/C (5 %) 35 mol %	MeOH:THF 1:1	45	16
2	H ₂ (5)	Pd(OH) ₂ /C (20 %) 20 mol %	MeOH:THF 1:1	t.a.	16
3	H ₂ (5)	Pd/C (5 %) 80 % w/w	MeOH:THF 5:1	50	16

¹²⁴ Greene, T. W.; Wuts, P. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; WILEY, **2006**.

¹²⁵ Banwell, M. G.; Coster, M. J.; Harvey, M. J.; Moraes, J. J. *Org. Chem.* **2003**, *68*, 613.

¹²⁶ Bull, S. D.; Davies, S. G.; Fenton, G.; Mulvaney, A. W.; Prasad, R. S.; Smith, A. D. *Chem. Commun.* **2000**, 337.

¹²⁷ Bajwa, J.; Slade, J.; Repic, O. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 6025.

¹²⁸ Hulme, A. N.; Rosser, E. M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 265.

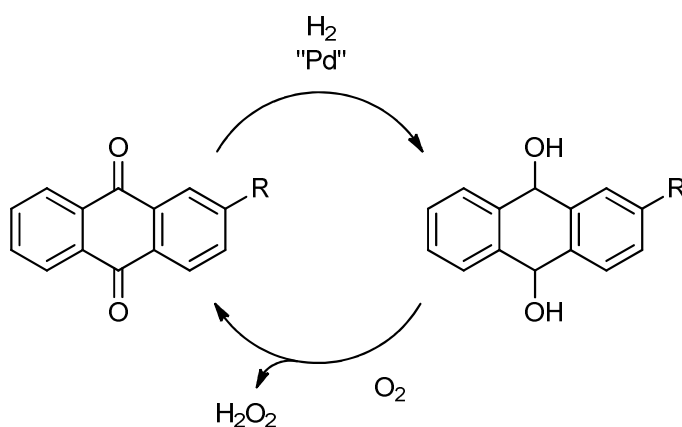
¹²⁹ Kanai, M.; Yasumoto, M.; Kuriyama, Y.; Inomiya, K.; Katsuhara, Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1007.

4	H ₂ (5)	Pd/C (5 %) 100 % w/w	MeOH	50	72
5	H ₂ (5)	Pd/C (10 %) 100 % w/w	MeOH	50	16
6	HCOOH	Pd/C (5 %) 100 % w/w	MeOH:THF 1:1	t.a.	16
7	1,4-CHD	Pd/C (10 %) 100 % w/w	EtOH	t.a.	72

^aNo es va obtenir el producte desitjat per cap d'elles.

^bQuan el reductor és el H₂ s'indica la pressió en atm entre parèntesis.

La primera reacció (**Taula 18**, entrada 1) es va dur a terme sota condicions àcides (CH₃COOH, 60 eq.) i, a les dues hores, la coloració va canviar de blau (color de **84**) a groc pàl·lid. Es va deixar evolucionar 14 hores més fins que, transcorregut aquest temps, es va aturar la reacció filtrant-ne el catalitzador en Celite[®] i neutralitzant-ne el pH. Les proves que es realitzaren per TLC foren esclaridores, la taca inicial groga es va separar en dues, una groga i l'altra blava; a mesura que avançava l'eluent més producte groc virava a blau. Aquest canvi de color recordava els mètodes de tenyit basats en la impregnació del colorant en la seva forma *leuco*, per a ser després oxidat a la seva forma acolorida insoluble. Per l'antraquinona existeix un sistema reducció/oxidació on un derivat d'antraquinona s'hidrogena catalíticament per donar el corresponent derivat d'antrahidroquinona, que posteriorment serà reoxidat amb oxigen regenerant-se el derivat d'antraquinona i obtenint-se H₂O₂ (**Esquema 110**).¹³⁰



Esquema 110 Procés industrial de síntesi del peròxid d'hidrogen basat en la reducció-oxidació de l'antraquinona.

¹³⁰ Kabisch, G.; Wittmann, H. *Production of hydrogen peroxide by the anthraquinone process*. U.S. Patent No. 3,488,150, issued January 6, 1970.

El producte hidrogenat derivat de l'antraquinona és molt menys acolorit ja que els carbonis carbonílics sp^2 s'han convertit en carbonis sp^3 , perdent la planaritat i evitant la deslocalització electrònica entre els dos anells aromàtics.

Per demostrar que aquesta hipòtesi era certa es va bombollejar O_2 al cru de reacció i, després de virar el color novament a blau, se'n va analitzar una alíquota mitjançant 1H -RMN. La ressonància va confirmar que es tractava del producte **84**. El fet de reduir-se els carbonils no és en sí mateix un problema, l'inconvenient sorgeix de la recuperació de **84** i no de **86**. No obstant aquesta primera reacció va oferir molta informació sobre com actua **84** en un medi reductor.

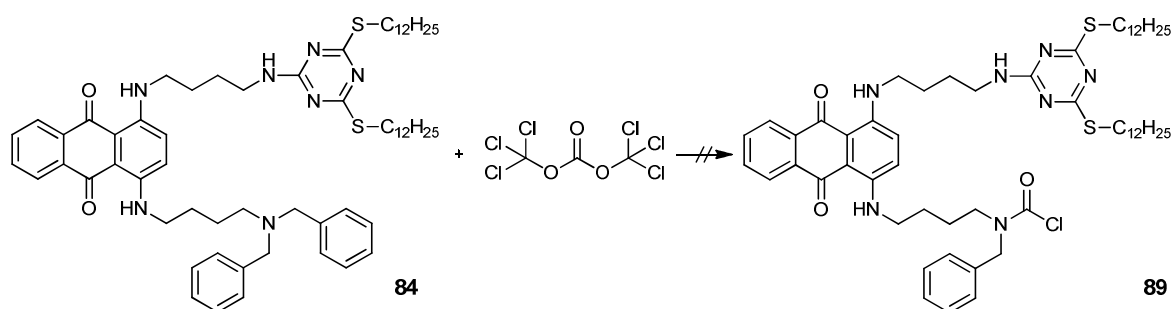
Amb l'objectiu d'aconseguir la desprotecció es van assajar unes condicions més dures (**Taula 18**, entrada 2), canviant el catalitzador per un de més actiu ($Pd(OH)_2$) i augmentant la pressió de H_2 de 2 a 5 atm. El resultat va ser la degradació del producte **84**, formant-se una mescla complexa marró que no es va poder identificar ni separar.

Aleshores es van provar unes altres condicions usant H_2 a 5 atm i Pd/C (5 %) en medi bàsic. Com a base es van usar 10 eq. de K_2CO_3 en una mescla MeOH: THF (**Taula 18**, entrada 3) i 20 eq. K_2CO_3 en metanol (**Taula 18**, entrada 4). Malauradament, per la primera reacció es va obtenir la forma reduïda de **84**, per la segona **84** inalterat.

Veient que ni les condicions àcids ni les bàsiques eres eficaces en la desprotecció de la benzilamina, es va voler comprovar si unes condicions de pH neutre obtenien millor resultats (**Taula 18**, entrada 5). Novament s'obtingué el producte de reducció de **84** que, un cop exposat el cru de reacció a l'atmosfera, va reoxidar-se.

Com que la desprotecció no tenia lloc utilitzant hidrogen gasós es va decidir generar l'hidrogen *in situ* i, per fer-ho, es van escollir dues fonts d'ús comú: l'àcid fòrmic (**Taula 18**, entrada 6) i l'1,4-ciclohexadiè (**Taula 18**, entrada 7). El canvi de font no va aconseguir la desprotecció, només va servir per reduir **84**, quan es va usar àcid fòrmic, o de res, quan es va usar el ciclohexadiè.

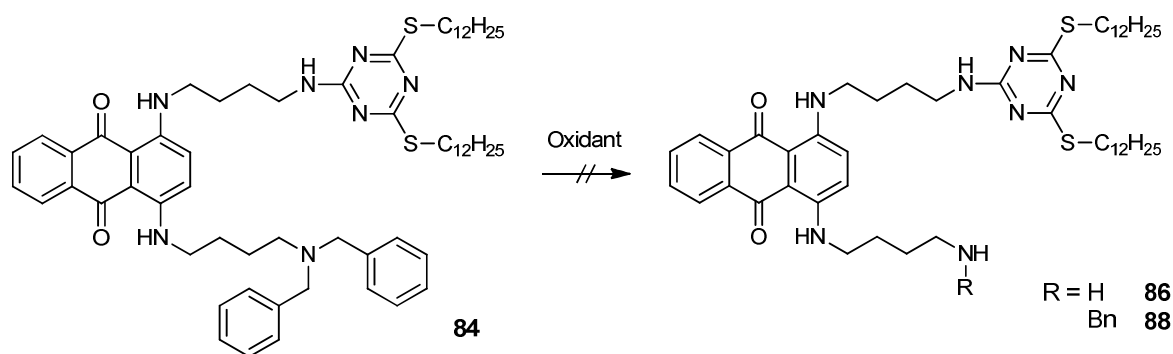
En aquest punt es va considerar imprescindible un canvi de metodologia, optant-se pel mètode d'acilació. Aquest consisteix, com ja s'ha comentat, en la transformació de la benzilamina en clorur de carbamoil ($RBnNCOCl$). L'elevada reactivitat d'aquest grup permetria *a posteriori* la funcionalització desitjada. El reactiu encarregat d'aquesta transformació és el foscè que, per raons de seguretat, sol substituir-se per trifoscè (**Esquema 111**).



Esquema 111 Intent de preparació del clorur de carbamoil **89** per acció del foscè sobre la benzilamina **84**.

La primera prova es va realitzar usant 0.4 eq. de trifoscè (1.2 eq. de foscè) en CH_2Cl_2 anhidre i sota atmosfera inerta. L'addició es va dur a terme a $0\text{ }^\circ\text{C}$ i, posteriorment, es va deixar evolucionar a t.a. Al cap d'una hora es va aturar la reacció addicionant-hi aigua i s'extragué el producte amb més CH_2Cl_2 . Les proves analítiques van confirmar que el producte obtingut blau era **84**. Posteriorment es va realitzar un segon intent augmentant la quantitat de trifoscè fins a 8 eq. (24 eq. foscè), a més, una vegada acabada l'addició la temperatura es va augmentar fins a $40\text{ }^\circ\text{C}$ (reflux). Al cap de 16 hores es va addicionar aigua i s'extragué el producte amb CH_2Cl_2 i, com abans, es va recuperar **84** inalterat. La falta de cap indicati favorable va fer abandonar aquest mètode.

La darrera metodologia que mancava provar es fonamenta en l'oxidació de la benzilamina terciària, donant com a resultat la benzilamina secundària o, en alguns casos, l'amina primària (**Esquema 112**).



Esquema 112 Intent d'oxidació de la benzilamina **84** per a desprotegir un (o dos) grup Bn.

Es van utilitzar dos oxidants pels quals hi ha descrits bons precedents, el RuCl_3 i, sobretot, el nitrat d'amoni i ceri (IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, CAN). El CAN és un reactiu oxidant d'ús comú en química orgànica per a l'oxidació quantitativa de diferents substrats.

Els intents que es van dur a terme queden resumits a la **Taula 19**.

Taula 19 Intents de desprotecció de la benzilamina **84** usant un mètode oxidatiu.^a

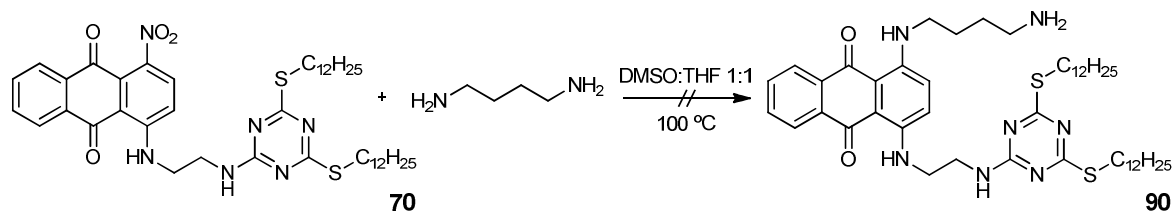
Entrada	Oxidant	Dissolvent	T (h)
1	RuCl ₃ 0.05 eq./NaIO ₄ 3 eq.	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ CN:H ₂ O 2:2:3	8
2	CAN (2.2 eq.)	CH ₃ CN:H ₂ O 5:1	16
3	CAN (2.2 eq.)	CH ₃ CN:H ₂ O 5:1	72
4	CAN (10 eq.)	CH ₃ CN:H ₂ O 5:1	1

^aTotes les reaccions es van dur a terme a t.a.

L'oxidació amb ruteni (**Taula 19**, entrada 1) va resultar en una descomposició del producte **84**, perdent el color blau i adquirint una coloració marronosa intensa. Contràriament, els intents d'oxidació usant 2.2 eq. de CAN no van alterar **84** (**Taula 19**, entrades 2 i 3). Quan la quantitat de CAN es va augmentar fins a 10 eq. (**Taula 19**, entrada 4) el producte va descompondre, decolorant-se el cru de reacció.

Després de la gran quantitat de mètodes assajats i en moltes condicions diferents, es va determinar que la desprotecció no era viable.

La solució vingué del que s'havia après en la síntesi de la diamina protegida **83** des de l'amina protegida **82** (**Esquema 107**). Fins aleshores es creia que no era viable la substitució del grup nitro restant dels colorants on ja s'havia incorporat la unitat derivada de la triazina, tal i com suggeria l'experiment fracassat de l'**Esquema 113**.

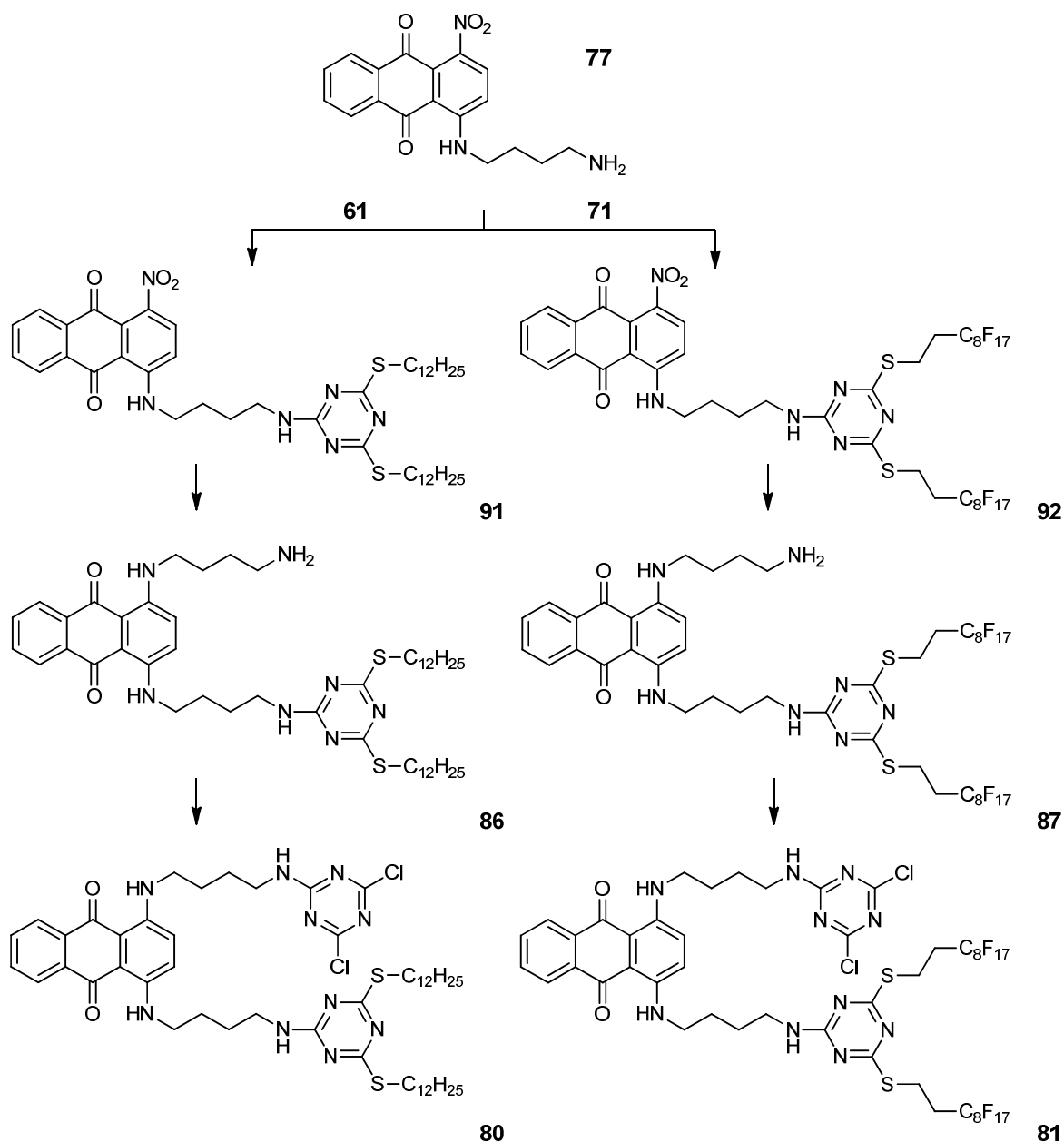
**Esquema 113** Intent de preparació de **90** per S_NAr sobre **70**.

Ara bé, aquest intent s'havia realitzat abans de preparar-se **83** des de **82**, quan encara no es coneixien els avantatges de treballar amb espaiadors de quatre carbonis (1,4-diaminobutà), enlloc de treballar amb espaiadors de dos carbonis (etilendiamina). Considerant això es va creure possible alquilar amb 1,4-diaminobutà el colorant **90**, anàleg de **70** però amb un espaiador de dos carbonis més entre amina i amina, fent innecessària la protecció.

3.2.4.2. Ruta basada en la substitució directa sobre **91** i **92**

El darrer intent per a la consecució dels colorants polifuncionals reactius altament hidrofòbics **80** i **81** començaria amb la reacció entre l'amina **77** i els derivats de triazina **61**

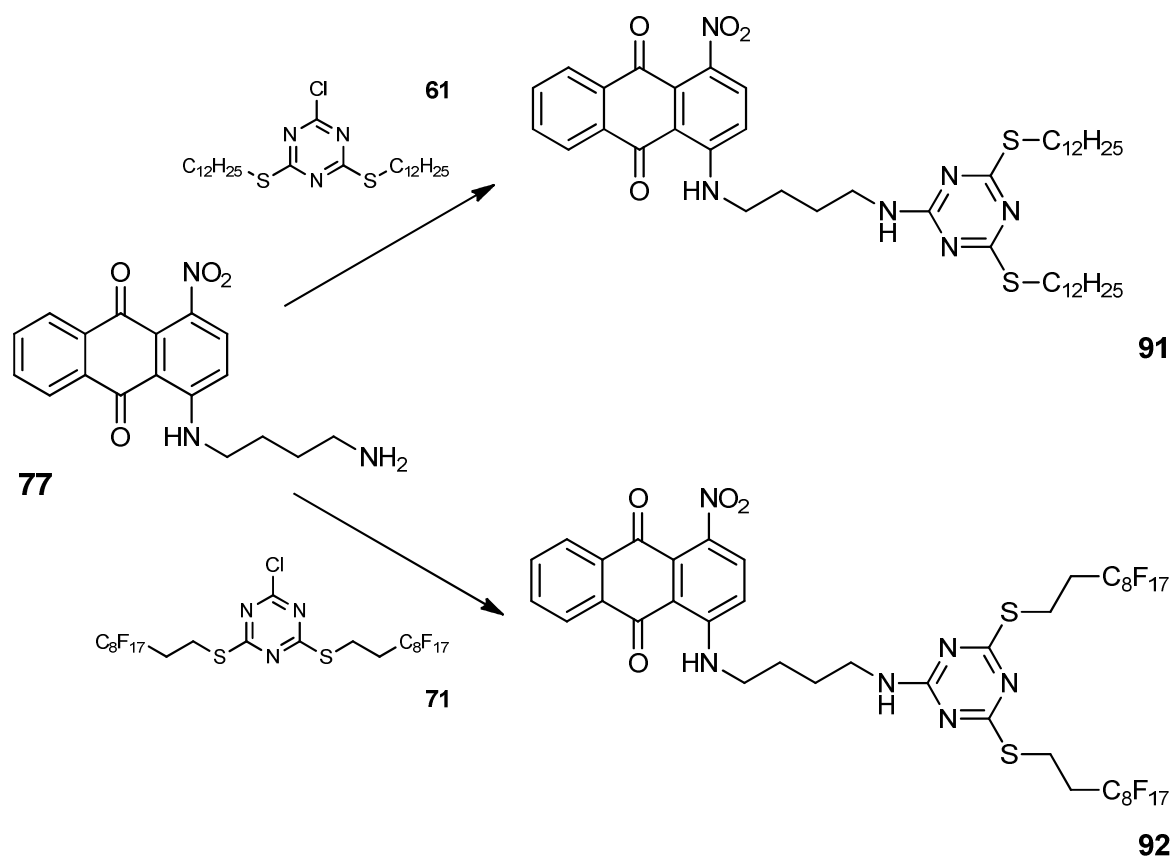
(hidrocarbonat) i **71** (altament fluorat) per a donar lloc als colorants **91** i **92**. Seguiria amb la substitució del grup nitro restant amb 1,4-diaminobutà per a generar els colorants amb un grup amino primari **86** i **87** i, finalment, aquests reaccionarien amb el clorur de cianuril, convertint-se en els colorants polifuncionals reactius altament hidrofòbics objectiu **80** i **81** (Esquema 114).



Esquema 114 Ruta sintètica projectada per a la síntesi dels colorants objectiu **80** i **81**.

Preparació dels colorants bifuncionals altament 91 i 92

Com que **91** i **92** són molt similars als colorants **70** i **72** preparats anteriorment, es van emprar les mateixes condicions. Aquestes consistien en usar THF (anh.) com a dissolvent, 1.5 eq. de la triazina corresponent, 1.5 eq. de DIPEA i deixar la mescla reaccionar a 50 °C durant 16 hores (**Esquema 115**).



Esquema 115 Preparació dels colorants **91** i **92**. THF (anh.), 1.5 eq. DIPEA, 50 °C. Relació molar **77**:triazina d'1:1.5 eq.

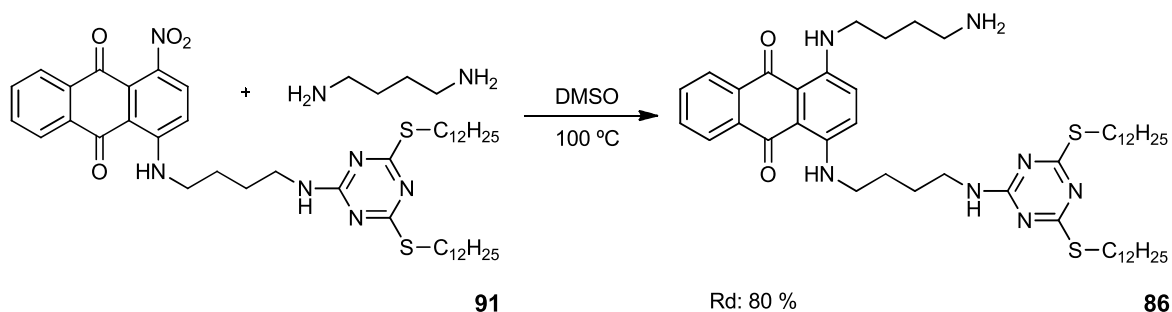
El compost **91** es va purificar mitjançant una cromatografia *flash* en columna i es va obtenir un sòlid vermell amb un rendiment del 88 %.

Al seu torn, **92** es va purificar aprofitant la seva insolubilitat en CHCl_3 . Es va evaporar el dissolvent del cru de reacció (THF) i es va afegir CHCl_3 , es va filtrar el sòlid precipitat i es va rentar repetidament amb cloroform, obtenint-se un sòlid rosa amb un rendiment del 82 %.

Preparació de les amines 86 i 87

Aquest pas de substitució del segon grup nitro restant era, com ja s'ha comentat, el pas clau de tota l'estratègia.

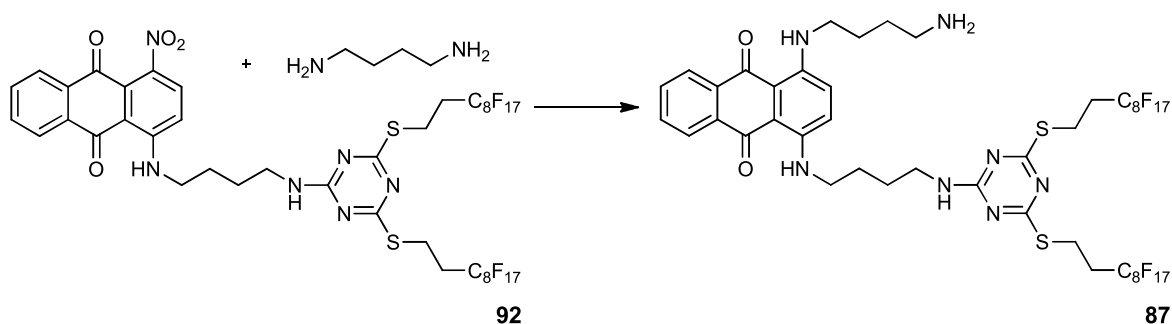
Primer es va abordar, com de costum, la síntesi de l'anàleg hidrocarbonat. La reacció es va projectar aprofitant l'experiència adquirida en la preparació de l'amina **83**, i consistia en usar DMSO a elevada temperatura, juntament amb un excés d'1,4-diaminobutà (**Esquema 116**).



Esquema 116 Preparació de l'amina **86** per S_NAr sobre **91**.

La reacció va tenir una durada de 16 hores i, transcorregut aquest temps, el producte es va purificar mitjançant una cromatografia *flash* en columna. L'elució no va ser isocràtica, va començar usant $CHCl_3$ com eluent i, quan només quedava el producte **86** fortament retintut, es va augmentar la polaritat de la mescla afegint un 10 % de metanol. El producte es va obtenir en forma de sòlid blau amb un rendiment químic del 80 %.

La síntesi de l'anàleg altament fluorat **87** (**Esquema 117**) va ser molt més complexa, les condicions emprades en la síntesi de **86** no eren satisfactòries ja que s'obtenien molt subproductes i rendiments molt baixos. En conseqüència la purificació era molt complicada i no s'obtenia el producte desitjat amb la puresa suficient.



Esquema 117 Preparació de l'amina **87** per S_NAr sobre **92**.

Es van assajar algunes variacions menors d'aquestes condicions (temperatura i temps de reacció,

Taula 20) però cap van resultar prou satisfactòries.

Taula 20 Condicions assajades amb resultats no satisfactoris per a la síntesi de l'amina **87**.

1,4-diaminobutà (eq.)	Dissolvent	T ^a (°C)	T (h)
10	DMSO	100	16
10	DMSO	80	16
10	DMSO	150	16
10	DMSO:HFIP (4:1)	80	16

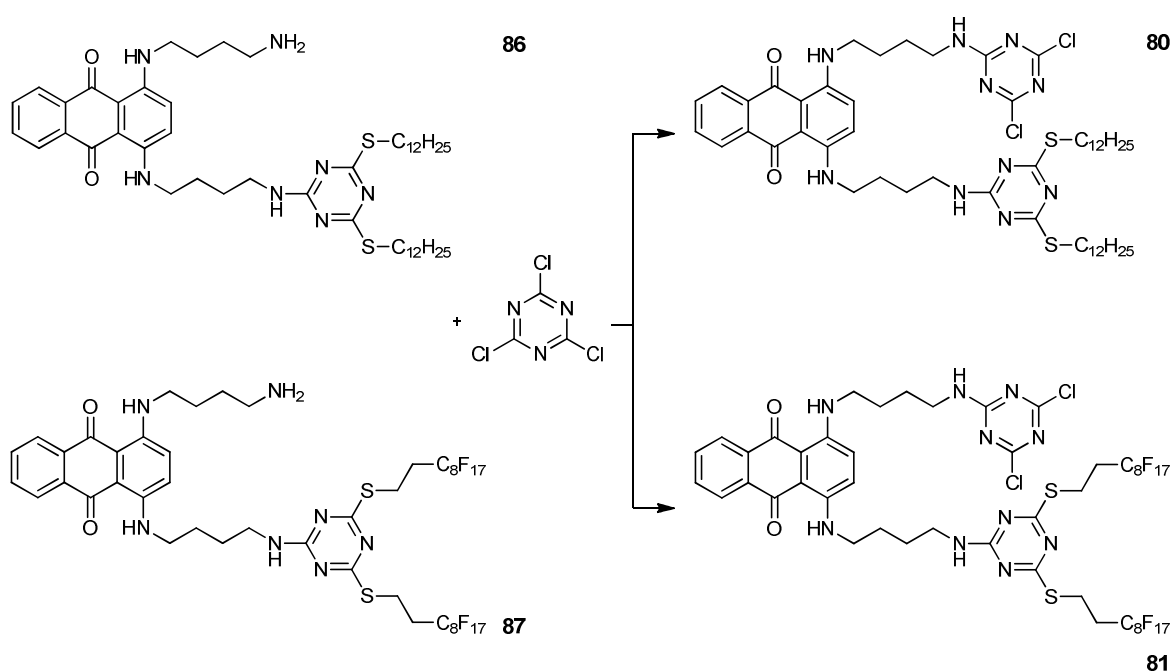
Enfront aquesta situació es va decidir provar la reacció usant la pròpia 1,4-diaminobutà com a dissolvent, en altres paraules, dur a terme la reacció en condicions *neat*. A 100 °C es va assolir una conversió total en tan sols 1 hora però la presència d'un subproducte lila era molt gran (relació molar 1:1 amb el producte desitjat, estimada per ¹H-RMN). A 125 °C només van ser necessaris 20 min per consumir tot el reactiu inicial però la proporció del subproducte va augmentar fins a 1:1.5. A 80 °C la reacció va requerir 90 min per assolir la conversió total, transcorregut aquest temps es va obtenir el producte **87** juntament amb el subproducte lila en una relació molar d'1 a 1.

La reacció *neat* va oferir una molt bona conversió però una mala selectivitat, és per aquest motiu que es va decidir diluir l'1,4-diaminobutà en DMSO, buscant menor reactivitat però amb major selectivitat. La primera mescla que es va assajar consistia en una proporció volumètrica 1:1 i va oferir molt bons resultats a 100 °C durant 1 hora. La selectivitat pel producte **87** va augmentar en gran mesura, obtenint-se, després de purificar, un rendiment químic del 66 %.

El procés de purificació mereix menció especial ja que l'afinitat del producte **87** per la sílice és tan gran que impossibilita la tècnica de la cromatografia *flash*. Cap eluent dels que es van assajar va ser capaç d'eluir el producte, ni tan sols aquells formats per mescles de metanol i trietilamina. L'única alternativa viable per a la purificació de **87** exitosa va ser l'extracció líquid-líquid amb H₂O/CH₂Cl₂ i la posterior recristal·lització en metanol a -30 °C, dissolvent en el que **87** és més soluble que el subproducte lila.

Preparació dels colorants polifuncionals reactius altament hidrofòbics **80** i **81**

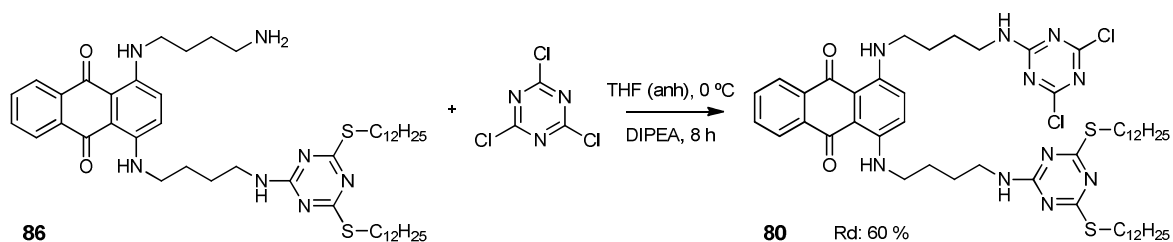
Finalment es va arribar a l'últim pas de la síntesi, la reacció del grup amino de **86** i **87** amb el clorur de cianuril per a donar lloc als colorant reactius **80** i **81** (**Esquema 118**).



Esquema 118 Preparació dels colorant polifuncionals reactius **80** i **81**.

El clorur de cianuril és molt reactiu i, com que era altament convenient evitar la formació de dímers/oligòmers/polímers, es volia treballar en condicions de reacció suaus.

Per a la síntesi de l'anèleg hidrocarbonat **80**, el procediment que va oferir millor rendiment consistia en l'addició, gota a gota i en atmosfera d'argó, d'1 eq. de clorur de cianuril (dissolt en THF (anh.)) sobre una dissolució del colorant **86** en THF (anh.) i d'1 eq. de DIPEA, refredada a 0 °C (**Esquema 119**).



Esquema 119 Preparació del colorant reactiu **80** a partir de **86** i clorur de cianuril.

El progrés de la reacció es va seguir per TLC i es va considerar finalitzada a les 16 hores. Transcorregut aquest temps calia purificar el producte format, tot evitant la seva degradació per exposició a l'atmosfera. Com que la reacció no funciona sense base, es va filtrar el cru de reacció a través de gel de sílice usant CHCl_3 com eluent i, posteriorment, se'n va evaporar el dissolvent a temperatura ambient. El motiu d'usar CHCl_3 i no THF, era que en el si del primer la reacció de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ és molt més lenta, a més té un punt d'ebullició inferior. El sòlid

blau obtingut es va purificar mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant CHCl_3 com eluent i obtenint-se **80** en forma de sòlid blau, amb un rendiment químic del 60 %.

Per a la preparació de l'anàleg altament fluorat **81** es van assajar les condicions emprades en la síntesi de **80**, però no es va aconseguir alterar el reactiu inicial **86**. Després de força proves es va aconseguir sintetitzar el producte desitjat usant una mescla 1:1 (en volum) de THF (anh.) i CH_2Cl_2 (anh.), fent servir 2.5 eq. de clorur de cianuril i 5 eq. de DIPEA, durant 2.5 hores i sota atmosfera d'argó. En aquestes condicions, i segons la TLC, es va aconseguir una conversió total. Aleshores es va filtrar el cru en gel de sílice usant CHCl_3 per eliminar l'excés de clorur de cianuril i la base, es va evaporar el dissolvent i es va obtenir un sòlid blau. Les anàlisis per ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i ^{19}F -RMN van confirmar que aquest sòlid contenia el producte **77** desitjat però no de forma pura. Per a purificar-lo es van intentar nombroses recristal·litzacions, així com cromatografies *flash* en gel de sílice però cap va aconseguir aïllar-lo. No poder oferir un valor de rendiment no suposa un problema greu, ja que tractant-se de l'últim pas de reacció es pot usar el propi cru com a solució de tenyit (com es veurà en l'apartat corresponent).

Una vegada obtinguts els colorants polifuncionals reactius altament hidrofòbics **80** i **81** es va considerar finalitzada tota l'etapa sintètica i de caracterització analítica, es va concloure també que s'havien assolit plenament els objectius de disseny i de preparació dels colorants projectats.

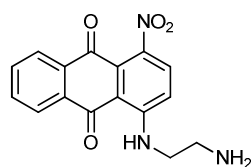
3.3. Estudi de les propietats dels colorants preparats i aplicació sobre el cotó

Després de la preparació de tots els colorants, el següent pas natural era l'anàlisi de les propietats projectades per aquests, característiques com ara el color, el valor d' ϵ , la hidrofòbia i, per **80** i **81**, la capacitat per tenyir cotó.

3.3.1. Propietats òptiques dels colorants sintetitzats

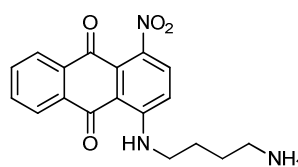
Les propietats òptiques que centren l'interès d'aquest estudi són el color i l'absortivitat molar. Com a conseqüència de la gran quantitat de substàncies acolorides preparades, s'han elaborat els següents **Esquema 120** i **Esquema 121**, on es classifiquen segons el seu color i es mostren les dades espectroscòpiques més rellevants, com ara la longitud d'absorció màxima (λ_{max}) i l'absortivitat molar a aquesta longitud d'ona (ϵ). Totes les mesures s'han dut a terme usant CH_3Cl de puresa HPLC com a dissolvent, l'únic capaç de dissoldre totes les substàncies.

Vermell: 69, 70, 72, 77, 82, 91 i 92



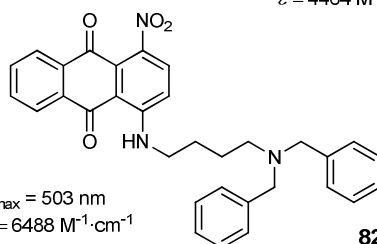
$\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 1917 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

69



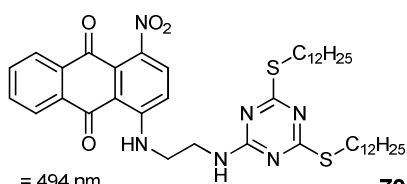
$\lambda_{\max} = 501 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 4464 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

77



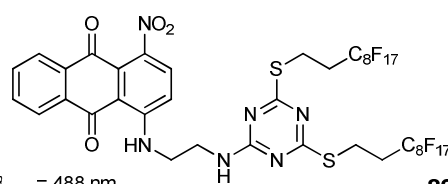
$\lambda_{\max} = 503 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 6488 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

82



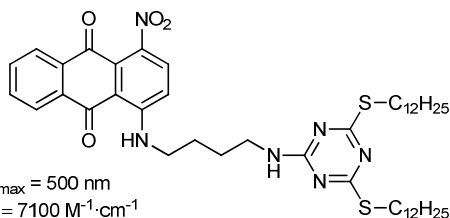
$\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 5811 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

70



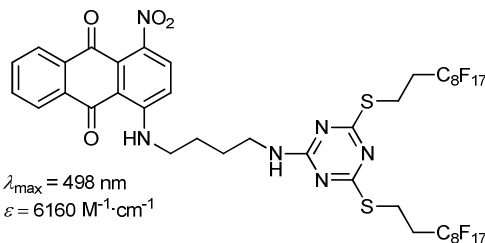
$\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 6068 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

82



$\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 7100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

91

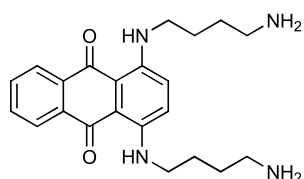


$\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 6160 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

92

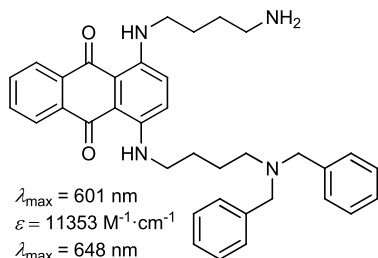
Esquema 120 Conjunt de substàncies de color vermell, amb la seva corresponent longitud d'ona d'absorció màxima i l'absortivitat molar per aquesta.

Blau: 76, 78, 79, 80, 81, 83, 84, 86 i 87



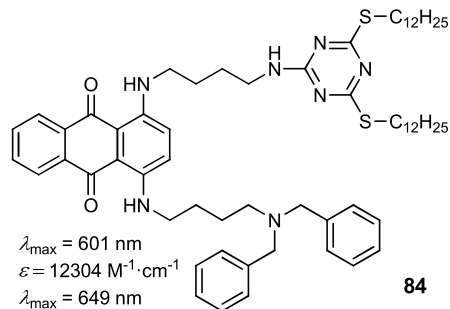
$\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 7765 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 8620 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

76



$\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 11353 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 648 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 12025 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

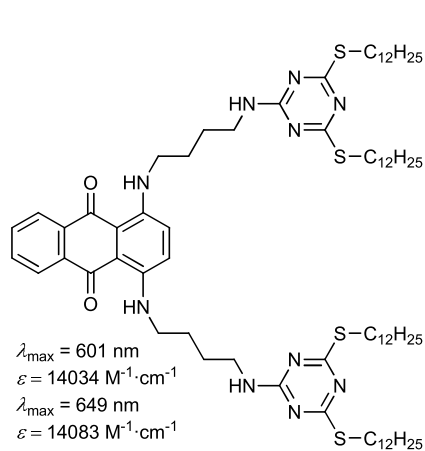
78



$\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 12304 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 14607 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

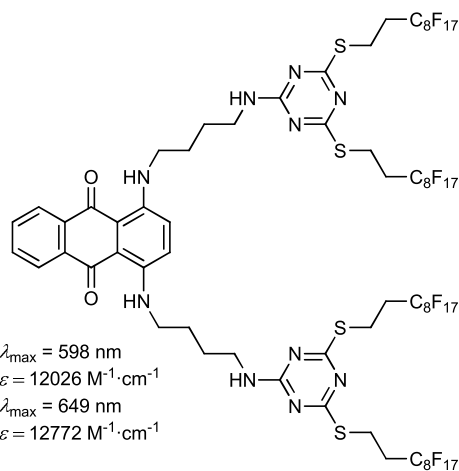
83

84



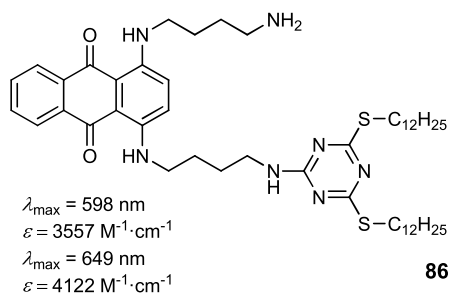
$\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 14034 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 14083 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

79



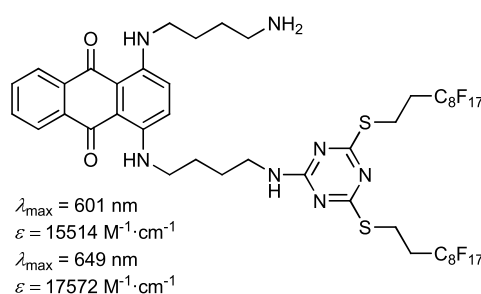
$\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 12026 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 12772 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

86



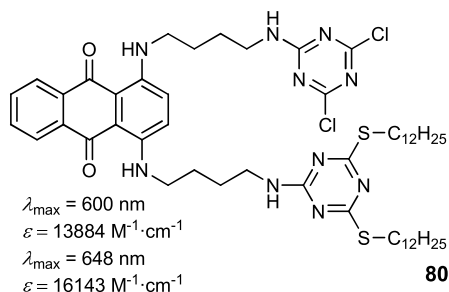
$\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 3557 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 4122 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

87



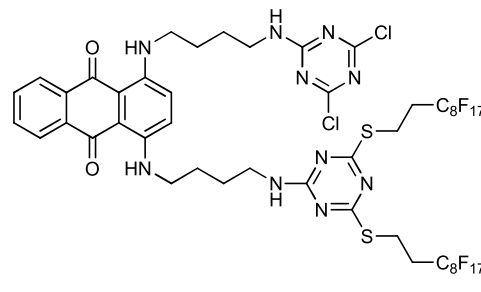
$\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 15514 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 17572 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

80



$\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 13884 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 648 \text{ nm}$
 $\varepsilon = 16143 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

81



84

Esquema 121 Conjunt de substàncies de color blau, amb la seves corresponents longituds d'ona d'absorció màxima i l'absortivitat molar per aquestes.

La primera dada que s'extreu dels dos esquemes anteriors és la constatació de l'efecte batocròmic, totes les substàncies que mantenen el grup $-\text{NO}_2$ al carboni 1- són de color vermell, mentre que les que han vist substituïts tots dos grups nitro són blaves.

La segona dada rellevant és l'efecte que té sobre el valor d' ϵ la longitud de l'espaiador ($-\text{CH}_2-$)_n: si es comparen les parelles de compostos **70** vs **91** (5811 i $7100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), **72** vs **92** (6068 i $6160 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) i sobretot **69** vs **77** (1917 i $4464 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), s'aprecia que les substàncies amb l'espaiador de 4 carbonis presenten valors d' ϵ més alts que les substàncies amb l'espaiador de 2 carbonis.

La tercera dada important és l'augment, molt significatiu, del valor d' ϵ per a la gran majoria de substàncies blaves en comparació amb les vermelles que arriba, en alguns casos, a doblar-se.

La quarta dada remarcable és l'existència de dues bandes d'absorció per a les espècies blaves, separades per uns 50 nm i situades pels volts dels 600 i 650 nm respectivament. La presència d'aquestes dues bandes és la responsable de la coloració blavosa, ja que si la substància absorbís només a 650 nm fóra de color cian.

Malgrat que totes les observacions anteriors són interessants, la qüestió clau rau en si existeix una diferència significativa, en termes òptics, entre els colorants amb cadenes hidrocarbonades i els seus anàlegs altament fluorats. Les comparacions apropiades per a resoldre aquesta qüestió són les següents: **70** vs **72**, **91** vs **92**, **78** vs **79** i **86** vs **87** (seguint l'ordre de l'esquema). Malauradament la comparació **76** vs **77** no es podrà dur a terme per la impossibilitat d'aïllar **81** amb la gran puresa requerida.

La parella **70/72** presenta una diferència de λ_{max} i ϵ totalment negligible. Per a **91/92** no hi ha variació de λ_{max} però sí un petit augment en el valor d' ϵ a favor de l'anàleg altament fluorat **92**. Per a **78/79** no hi ha diferència substancial entre els valors de λ_{max} , així com tampoc pels valors d' ϵ . No obstant, l'anàleg hidrocarbonat **74** els té lleugerament més elevats, contràriament al que succeeix a la parella **91/92**. Finalment, per a **86/87** no hi ha variació de λ_{max} però sí un gran augment del valor d' ϵ a favor de l'anàleg altament fluorat **87**.

Per a finalitzar l'anàlisi, es mostra una fotografia d'alguns colorants seleccionats, tant sòlids com en dissolució, a fi d'apreciar-ne el color (**Figura 37**).

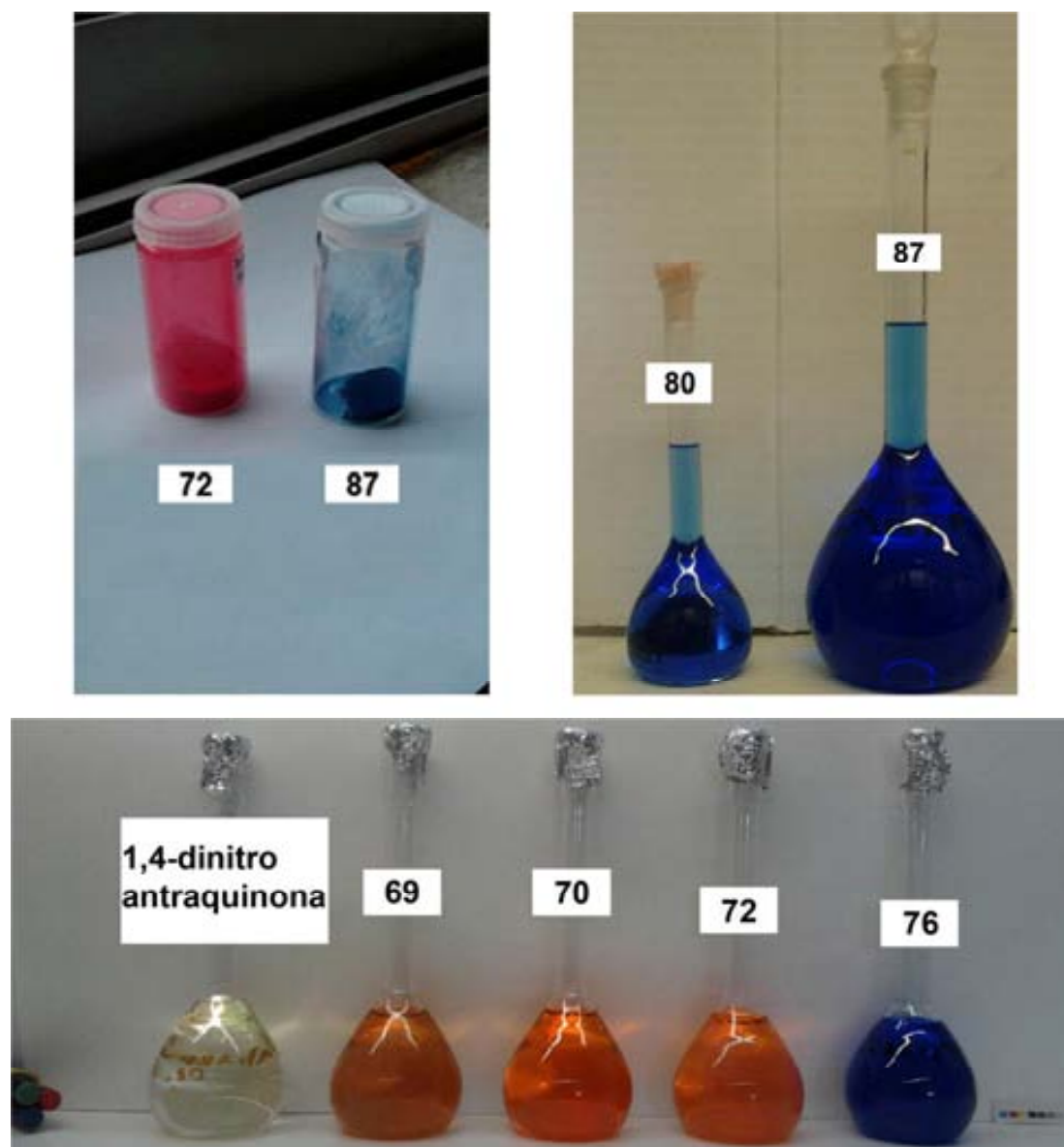


Figura 37 Selecció de fotografies de colorants, tant en la seva forma sòlida (superior esquerra) com en dissolució ($\sim 10^{-5}$ M) en CHCl_3 (superior dreta i inferior).

És de menester mencionar que els colorants vermells en la seva forma sòlida presenten una coloració ataronjada pàl·lida quan estan dissolts en cloroform en concentracions molt baixes. Per a concentracions més elevades, aquests colorants presenten la mateixa coloració vermella que en estat sòlid.

Ara que ja s'han determinat les propietats òptiques elementals dels colorants preparats, i que aquestes s'han revelat com a satisfactòries, és moment de determinar si són substàncies amb un elevat grau d'hidrofòbia.

3.3.2. Propietats hidròfobes dels colorants sintetitzats

Ara que ja es disposa de les substàncies colorants que s'havien dissenyat i que ja han superat amb èxit les proves òptiques que les certifiquen com a tals, és moment d'avaluar la segona característica essencial: la hidrofòbia. Per fer-ho es va recórrer a la mateixa tècnica emprada pel colorants azoics altament fluorats **58** i **59**: recobriment uniforme d'una superfície de vidre mitjançant la tècnica de *spin coating* i determinació de l'angle de contacte per una gota d'aigua.

L'objectiu d'aquest apartat no es va projectar com el d'analitzar totes les substàncies preparades, sinó només unes de seleccionades, que fossin representatives a fi de permetre extrapolar-ne els resultats. Això es va decidir d'aquesta forma en considerar que el camp d'aplicació és la tela de cotó i no pas el recobriment de vidre. Així doncs les substàncies analitzades van ser: **70** i **72**, per a tenir dades comparatives entre l'anàleg hidrocarbonat i l'anàleg altament fluorat; **69**, per avaluar l'efecte de la unitat funcionalitzada derivada d'1,3,5-triazina i l'1,4-dinitroantraquinona per fer de blanc (juntament amb el dissolvent). Les fotografies des les gotes d'aigua dipositades sobre els vidres recoberts, així com els angles de contacte que s'han calculat arran de les mateixes, es mostren a la següent **Figura 38**.

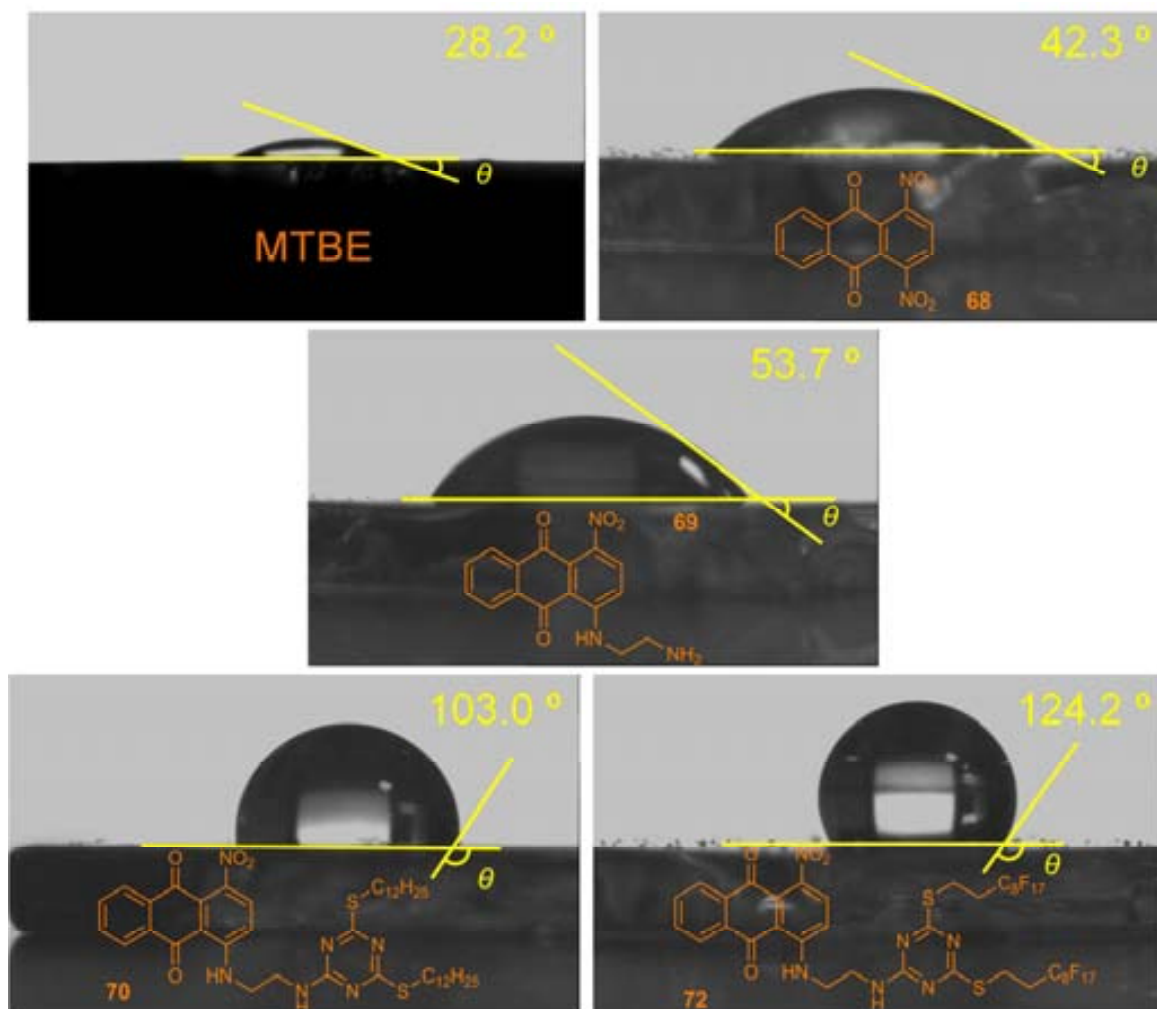


Figura 38 Fotografies de les substàncies indicades depositades sobre una superfície de vidre, amb una gota d'aigua i els càlculs de l'angle de contacte entre elles. Les condicions són les següents: *spin coating*: [C] = 12 mg en 0.5 mL de MTBE, 80 μ L, 6000 rpm durant 2 min. Mesura angle: 21 $^\circ$ C, gota de 4 μ L, en sala blanca classe 10000.

Tal i com es pot observar a figura anterior, l'angle de contacte experimenta un lleuger augment quan es recobreix el vidre amb 1,4-dinitroantraquinona o amb **69** respecte el blanc fet només amb dissolvent (42.3 i 53.7 vs 28.2 $^\circ$). No obstant, aquest petit increment pot respondre a la interacció química entre el recobriment i l'aigua o a l'augment de la rugositat del vidre conseqüència de la deposició del sòlid.¹³¹

La situació canvia radicalment quan es recobreix el vidre amb els compostos **70** i **72**; l'angle de contacte es situa en 103.0 i 124.2 $^\circ$, uns valors molt elevats i satisfactoris. Si es comparen amb el compost **69**, sense la unitat derivada de triazina que carrega les cadenes llargues,

¹³¹ Feng, L.; et al. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857.

l'augment és espectacular: 50 i 70 ° respectivament. Aquest fet demostra que la presència d'aquestes cadenes llargues, ja siguin hidrocarbonades o altament fluorades, converteixen una substància no hidròfoba en una d'hidròfoba. A més queda provat que les cadenes altament fluorades ofereixen més hidrofòbia que les cadenes llargues hidrocarbonades (20 ° més aprox.). Aquestes dades justifiquen l'ús de compostos altament fluorats i compensa les dificultats que els acompanyen.

Comparant les mesures dels angles de contacte d'aquests colorants derivats de l'antraquinona amb els colorants azoics sintetitzats i analitzats al capítol 3, **58** i **59**, s'observa un increment de l'angle de contacte d'uns 25 °, un valor molt significatiu.

Superats amb èxit els requeriments òptics i d'hidrofòbia que s'havien imposat pels colorants, és moment d'aplicar-los al cotó mitjançant un procés de tenyit.

3.3.3. Tenyit de fibra de cotó amb diversos dels colorants preparats

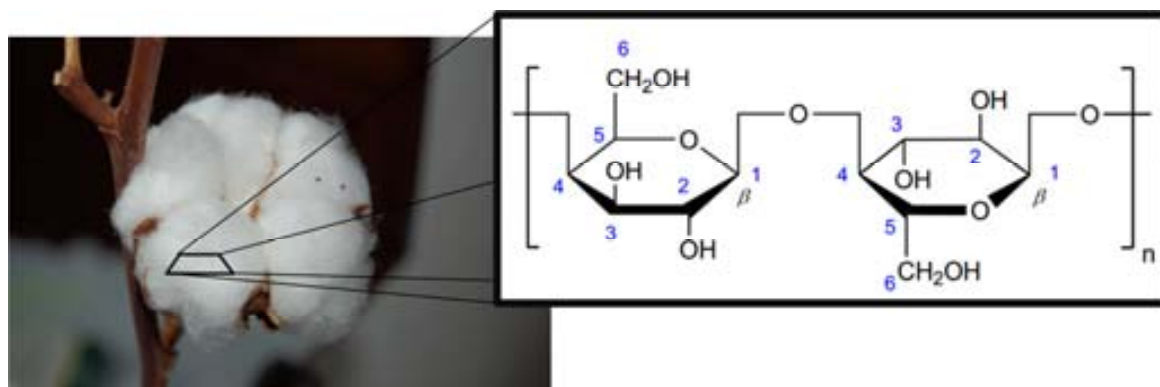
El tenyit de fibres tèxtils és un procés molt complex, on hi ha moltes variables involucrades: la naturalesa química del colorant, la naturalesa química de la fibra, l'efecte de la temperatura, del temps, l'ús de fixadors, el pH..., per citar-ne algunes. És també un camp molt antic, ancestral de fet, però que no ha parat d'evolucionar amb cada nou colorant, amb cada nova fibra. La revolució industrial va suposar la mecanització del sector tèxtil, inclòs el tenyit, sistematitzant-lo i optimitzant-lo. Enrere queden les tines amb persones mig submergides i les teles penjades al sol, si bé encara és una pràctica habitual en països en vies de desenvolupament. Actualment són d'ús comú termes com *colour fastness*, *colour index* o corbes temps-temperatura, conceptes en els que s'aprofundirà el mínim imprescindible ja que, si bé els colorants preparats i que seran usats emulen els industrials, els mètodes de tenyit que es posaran en pràctica són domèstics ateses les limitacions d'instruments i la manca d'experiència.

El terme *colour fastness* es pot definir com la resistència que presenta el tint a perdre color per acció de factors externs com la llum (*light fastness*), la fricció (*rub fastness*) o el rentatge (*wash fastness*). Així, un colorant aplicat en el tenyit d'una tela ha de tenir un bon *colour fastness* a fi d'assegurar, no tan sols la qualitat del color malgrat l'ús i el rentatge, sinó també una baixa transferència de color entre les peces de roba en rentar-les.

Com s'explica a la introducció i als objectius del present capítol, es vol aconseguir transferir la hidrofòbia dels colorants a la fibra de cotó mitjançant un procés de tenyit. Aquesta alta hidrofòbia significa una forta repulsió per l'aigua que hauria d'impermeabilitzar la tela, evitar el *wash fastness* i oferir certes capacitats d'autoneteja.

D'entre tots els colorants i pigments preparats només **80** i **81** han estat dissenyats com a colorants reactius (els més adients), i és per això que centraran aquesta darrera part de l'estudi.

Les fibres cel·lulòsiques consisteixen en llargs polímers glicosídics, essent el cotó la forma natural més pura de cel·lulosa amb un contingut que ronda el 90 %. Aquesta cel·lulosa és un biopolímer de β -glucopiranososa unida per enllaços β -1,4-*O*-glicosídics, on la nomenclatura β -fa referència a la posició relativa de l'OH sobre el carboni anomèric, *O*- fa referència a que l'enllaç es fa mitjançant un àtom d'oxigen i 1,4- estableix quins són els carbonis enllaçats per aquest oxigen (**Esquema 122**).



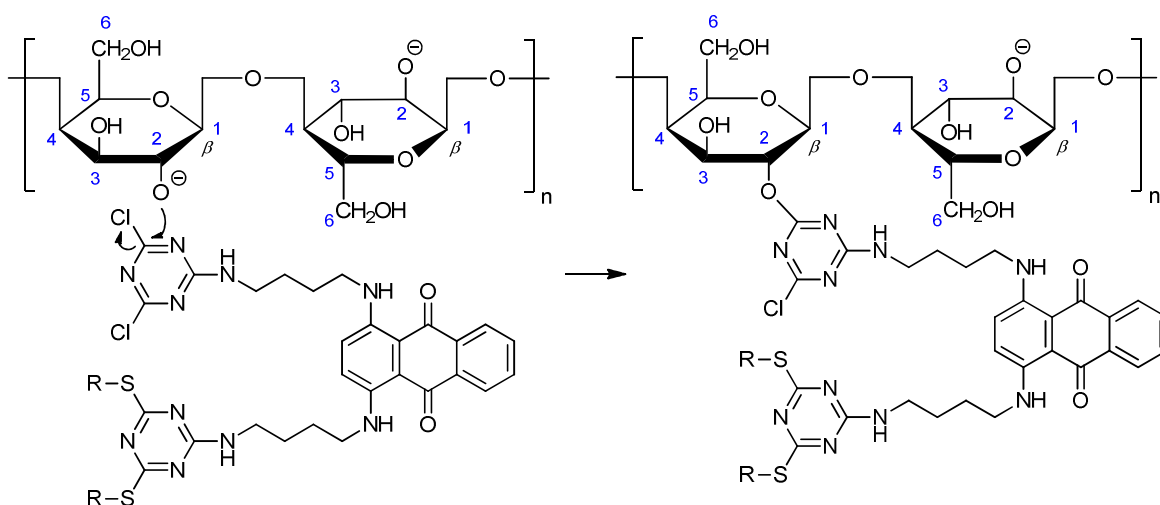
Esquema 122 Planta de cotó i representació química del biopolímer de cel·lulosa.

Com s'aprecia a l'anterior esquema el cotó té multitud de grups hidroxil nucleòfils. Els colorants reactius que s'han preparat en el present estudi (**80** i **81**) formen part de la família dels derivats de triazina. Durant el tenyit, es fan reaccionar els OH nucleòfils del cotó amb les unitats clorades derivades de la 1,3,5-triazina del colorant, formant-se un enllaç covalent entre ells.

La majoria de processos de tenyit es fonamenten sobre un bany aquós calent, en el que es dissol el colorant, o una forma soluble d'ell, juntament amb altres agents que afavoreixen l'operació com ara electròlits forts com el clorur de sodi i bases com el carbonat de sodi.

Per una banda, els electròlits forts faciliten l'aproximació entre els anions hidroxil de la fibra i els grups reactius del colorant, amb elevada densitat electrònica, estabilitzant-los amb cations.¹³² Per l'altra, les bases mantenen els grups hidroxil dels sistema polihídric en forma d'alcòxid ($pK_a = 12 - 14$), augmentant-ne la nucleofília i facilitant la S_NAr (**Esquema 123**).

¹³² Clark, M. *Handbook of textile and industrial dyeing*; Woodhead Publishing, 2011.



Esquema 123 Reacció S_NAr entre cotó i colorant; base del procés de tenyit amb colorants reactius derivats de l'1,3,5-triazina **80** i **81**.

Adicionalment, en cas que reaccionés algun hidroxil no desprotonat, la base neutralitzaria l'àcid clorhídric format.

El primer pas per al tenyit eficaç va ser netejar i activar la tela de cotó blanquejat amb l'objectiu d'eliminar residus greixosos provinents de la manufactura de la fibra. Aquesta neteja, coneguda com *scouring*,¹³³ es va dur a terme submergint el cotó en una dissolució aquosa en ebullició, que contenia detergent i carbonat de sodi, durant una hora. Després es van rentar el tros de teixit diverses vegades amb aigua destil·lada per eliminar-ne la base, el detergent i les sals formades. Aquesta tela serà la que s'emprarà en tots els tenyits i també com a blanc en les mesures posteriors.

El segon pas va ser posar a punt la dissolució en la que es dur a terme el tenyit, aquesta es va preparar de forma lleugerament diferent per a cada un dels colorants atesa la naturalesa de cadascun d'ells. No obstant, es va escollir per a tots una medi de dissolvent orgànic anhidre ja que els colorants preparats són tan hidrofòbics que fa impossible la seva dissolució en medi aquós.

Per al colorant **80** la mescla de tenyit es prepara dissolent el colorant **80** en una mescla 1:1 de CH_2Cl_2 i THF anhidres ($7 \cdot 10^{-3}$ M), s'addicionaren 400 mg de NaCl i 2 mL de DIPEA. Aleshores es va submergir una peça de cotó d'1 cm x 1 cm, es va escalfar fins a reflux sota una atmosfera d'argó i es va deixar reaccionar 16 hores. Passat aquest temps es va assecar la tela a 100 °C en una estufa durant 4 h i es va rentar l'excés de colorant i les sals, primer amb

¹³³ Rouette, H.-K. *Encyclopedia of textile finishes*; Springer, 2001.

aigua i després amb THF. Amb aquest rentatge es va deixar llesta la tela tenyida de color blau (**Figura 39**).

Pel que fa al colorant altament fluorat **81** el procediment va ser lleugerament diferent davant la impossibilitat d'aïllar-lo amb elevada puresa. L'estratègia que es va adoptar va consistir en modificar el propi medi de reacció on es sintetitza **81** ($4 \cdot 10^{-3}$ M) per adaptar-lo al tenyit de la tela. Per a fer-ho s'addicionaren al cru de reacció, acabada la síntesi, 200 mg de NaCl, 1 mL de DIPEA i es va submergir la tela, es va escalfa a reflux sota atmosfera d'argó i es va deixar reaccionar durant tota la nit. Es va assecar a l'estufa i es va rentar com s'havia fet per a **80**, obtenint-se també la tela tenyida de color blau (**Figura 39**).

Ara que ja s'havien tenyit les dues teles de cotó amb el colorant hidrofòbics reactius de major interès, es va voler impregnar cotó també amb parella de colorants vermells **70** i **72**. El que es perseguia amb aquestes impregnacions era corroborar que el tenyit mitjançant la reacció entre colorant i tela augmentava molt la fixació del color i la resistència al rentatge.

Per a les impregnacions es van dissoldre els colorants en THF ($4 \cdot 10^{-2}$ M en **70** i $2 \cdot 10^{-2}$ M en **72**), es van addicionar 200 mg de NaCl i es va deixar reaccionar 48 hores. Posteriorment es van assecar les teles i es van rentar de la forma habitual, obtenint-se dues teles de color rosa pàl·lid (**Figura 39**).



Figura 39 Teles tenyides amb els diferents colorants. Les dues de l'esquerra són els dos blancs, el primer és cotó rentat i el segon és una tela tenyida amb clorur de cianuril.

Com es pot apreciar a la figura anterior, els colorants vermells **70** i **72** impregnats han tenyit la tela amb una intensitat molt inferior a la dels colorants blaus, sobretot si es té en compte la concentració de les dissolucions emprades. Un efecte que s'ha constatat és que les teles impregnades amb els colorants vermells experimenten una pèrdua de color molt major que

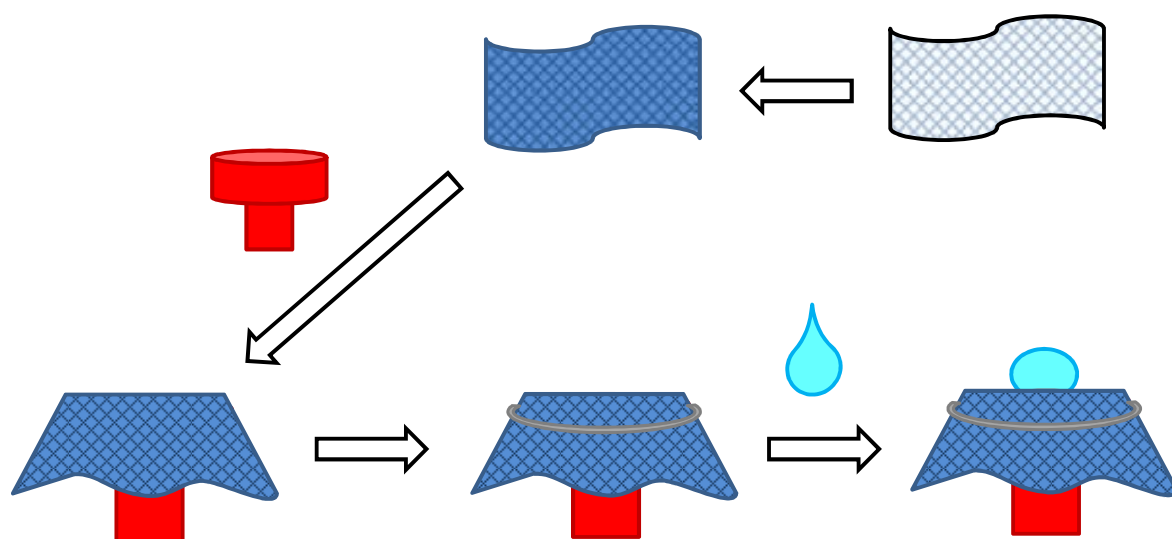
les blaves quan es renten amb THF, si es renten amb aigua totes presenten una resistència total.

Tant per la parella **70/72** com per la parella **80/81**, s'ha aconseguit un color més intens amb colorant altament fluorat. Aquest fet no es pot explicar ni des d'un punt de vista de la naturalesa òptica del colorant (valors d' ϵ comparables), ni des d'un punt de vista de la concentració de la mescla de tenyit. La única especulació possible pot estar relacionada amb la menor afinitat de les substàncies fluorades per als dissolvent no fluorats, fet que podria facilitar la seva aproximació a la tela.

Aquestes són les conclusions que es poden extreure derivades d'una primera observació dels materials; en la següent secció s'analitzaran les teles tenyides i es compararan amb els blancs, amb l'objectiu de determinar si hi ha hagut el canvi desitjat en les propietats del material.

3.3.4. Estudi de la hidrofòbia dels teixits tenyits amb els colorants dissenyats

La segon propietat que es pretenia estudiar del cotó tenyit amb els nous colorants era la hidrofòbia. Per a fer-ho es va recórrer novament a la mesura de l'angle de contacte entre una gota d'aigua i la superfície; a diferència de l'anàlisi de les substàncies colorants, ara l'objecte d'estudi era la pròpia tela i, per aquest motiu, la deposició mitjançant *spin coating* no era ni adequada ni necessària. La mesura es va realitzar sobre el teixit, la planaritat del qual calia assegurar, a fi d'evitar mesures errònies. El sistema que es va dissenyar consisteix en la utilització d'un tap de ressonància com a superfície de suport i una anella metàl·lica per garantir la fixació i tensió de la tela, posteriorment es dipositaria una gota d'aigua sobre la tela i se'n mesuraria l'angle (**Esquema 124**).



Esquema 124 Sistema per a la determinació de l'angle de contacte entre la tela i una gota d'aigua. Consisteix en la tinció de la tela, l'extensió d'aquesta sobre el tap d'un tub de RMN, la tensió i fixació de la tela amb una anella metàl·lica, la deposició controlada d'una gota d'aigua i la mesura de l'angle de contacte amb el software de la càmera.

Les mesures que es van realitzar amb la càmera consisteixen en fotografies i en vídeos; de les fotografies se n'extreu l'angle de contacte (**Figura 40**), els vídeos permeten demostrar que la gota no penetra a fibra ni en dipositar-la ni posteriorment.

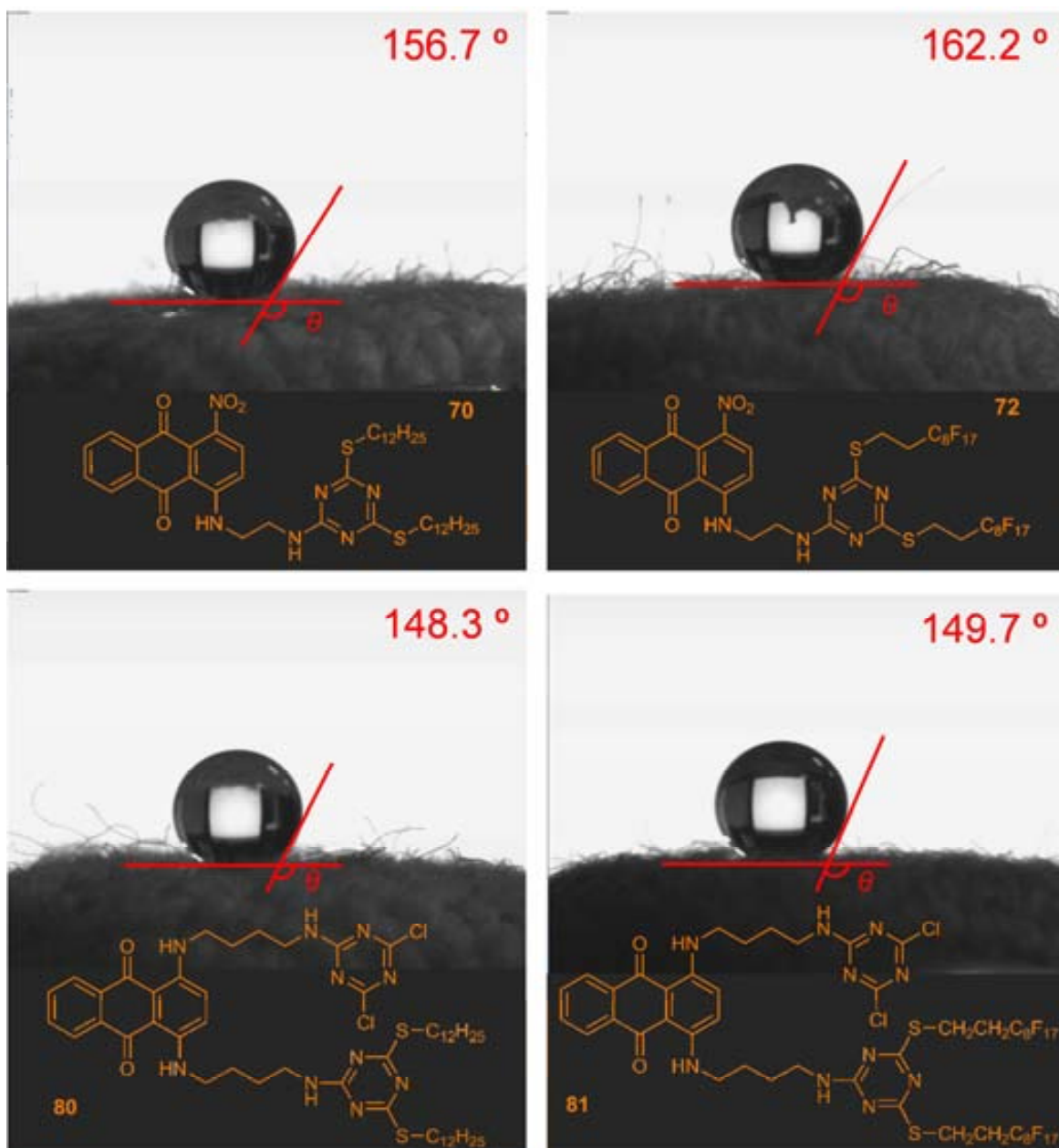


Figura 40 Mesura de l'angle de contacte entre una gota d'aigua i peces de cotó tenyides amb els colorants **70**, **72**, **80** i **81**. Mesura angle: 22 °C, 44 % R.H. (humitat relativa), gota de 4 μ L, en sala blanca classe 10000 (ICMAB-UAB).

Els valors dels angles són enormement satisfactoris per a tots quatre colorants. Tant per la parella **70/72** com per la **80/81** el colorant altament fluorat ofereix valors d'angle de contacte més elevats, això justifica, una vegada més, la utilització dels mateixos. Sorprenentment la parella de colorants vermells impregnats **70/72** presenta valors més elevats que la parella de colorants blaus reactius **80/81**, aquest fet és molt difícil de justificar. És possible que els colorants reactius, al tenir més afinitat per la fibra, hagin penetrat més i deixin la superfície

menys poblada que els no reactius, que al no tenir afinitat per la fibra podrien haver saturat la superfície adsorbint-s'hi. En termes de concentració de la dissolució de tinció, cal destacar que els colorants d'impregnació estaven significativament més concentrats que els colorants reactius. També es pot especular que la presència del grup nitro de **70** i **72** jugui un rol important, ja que és ben conegut que la presència de grups nitro en derivats del benzè fa disminuir en gran mesura la solubilitat dels mateixos.

Les teles impregnades amb els colorants **70** i **72** superen amb escreix els 150° , mentre que les teles tenyides amb els colorants **80** i **81** ofereixen valors d'uns 150° . Aquests angles són tan grans que permet qualificar els teixits de "superhidròfobs". Existeixen altres mètodes per a l'obtenció de cotó superhidròfob però, fins on hom en té coneixement, es basen en el recobriments amb diferents substàncies com ara NPs o polímers en sílice.¹³⁴ És per això que el present treball constitueix la primera obtenció de cotó superhidròfob per tenyit amb colorants polifuncionals.

Per tal d'assegurar que les mesures obtingudes eren producte dels colorants dissenyats i no pas del propi material es van enregistrar dos vídeos (**Figura 41**): l'un mostra la deposició d'una gota d'aigua sobre el teixit de cotó rentat i la segona sobre teixit de cotó "tenyit" amb clorur de cianuril, la unitat reactiva.

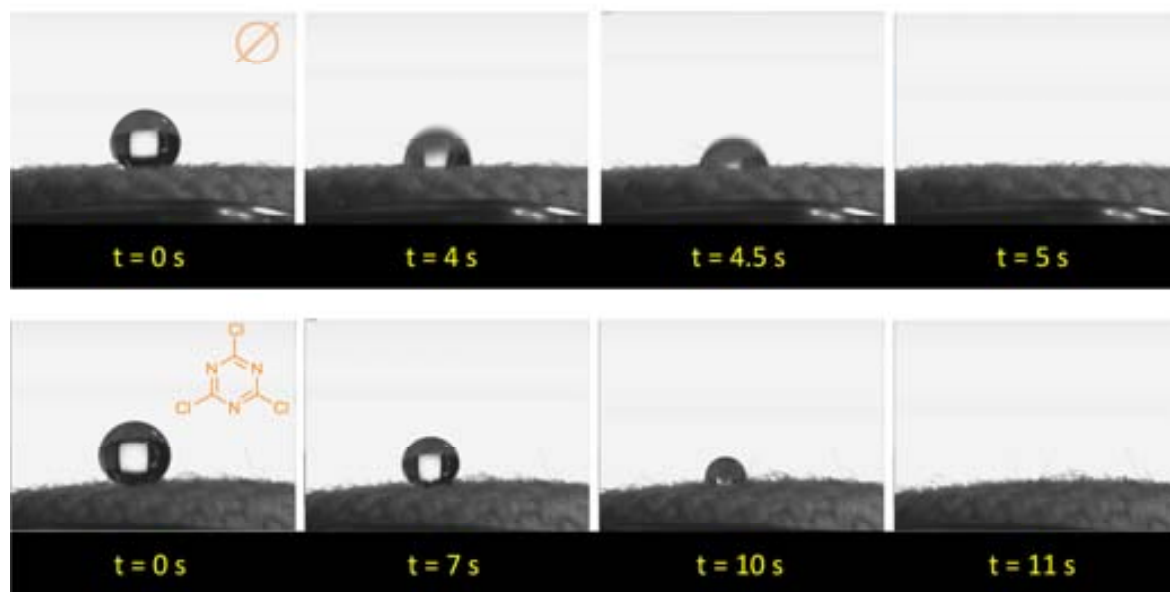


Figura 41 Selecció de fotogrames *time-lapse* dels vídeos enregistrats pel cotó rentat (superior) com pel cotó "tenyit" amb clorur de cianuril (inferior). Mesura angle: 22°C , 44 % R.H. (humitat relativa), gota de $4\ \mu\text{L}$, en sala blanca classe 10000 (ICMAB-UAB).

¹³⁴ Zhang, M.; Wang, S.; Wang, C. Li, *J. Appl. Surf. Sci.* **2012**, 261, 561.

Tal i com pot queda de manifest a les seqüències de la figura anterior, la gota d'aigua requereix d'un temps d'inducció per a fer contacte efectiu amb la superfície, una vegada superat aquest període la gota és absorbida ràpidament pel teixit, tant quan aquest és cotó rentat com quan és cotó "tenyit" amb clorur de cianuril. Es corrobora així que el tenyit amb els colorants dissenyats en el present estudi impedeix l'absorció de l'aigua per part del cotó. Per a veure què succeeix amb les gotes d'aigua en comptes d'absorbir-se, es van dissenyar els experiments de la següent secció.

3.3.5. Estudi de la impermeabilitat dels teixits tenyits amb el colorant **81**

Per a demostrar que el tenyit del cotó amb el colorant **81** aconsegueix impermeabilitzar-lo, es va dissenyar un experiment que consistia en tancar un vas de precipitats amb un tros de tela (6 x 6 cm) de cotó tenyit amb **81** i deixar-hi caure aigua. L'experiència es va enregistrar en vídeo per a demostrar que gens d'aigua havia traspasat la tela, omplint el vas. En la següent seqüència de fotogrames (**Figura 42**) es pot apreciar com les gotes no penetren la fibra o, fins i tot, en rellisquen caient sobre el paper absorbent.



Figura 42 Selecció de fotogrames *time-lapse* del vídeo que demostra la impermeabilitat de la tela.

Per a corroborar els resultats obtinguts en l'anterior experiment es va repetir, però enlloc de deixar caure les gotes per efecte de la gravetat, es van llençar a pressió. Els resultats van ser els mateixos.

Amb aquests experiments queda demostrada la impermeabilització del cotó per efecte del tenyit amb **81**. Aquest fet és una fita molt destacable ja que, per una banda el cotó és un material molt hidròfil i, per l'altra el fet de ser un teixit i no pas un *film* (com els impermeables) implica l'existència d'innombrables porus per on es pot filtrar l'aigua.

3.3.6. Estudi de la capacitat d'autoneteja dels teixits tenyits amb el colorant **81**

L'última prova a la que estava previst sotmetre el cotó tenyit amb **81** consistia en avaluar si presentava propietats d'autoneteja (*self-cleaning*).

Per a fer-ho es va embrutar el tros de tela amb un dels terrors dels llevataques, el cafè *espresso*, es va deixar temps suficient per a que fes bon contacte amb la tela i es va espolsar el líquid (**Figura 43**, imatges superior i central). Aleshores es va ruixar suaument la tela amb aigua, enduent-se les restes de cafè i deixant la tela neta (**Figura 43**, imatge inferior). Aquest experiment demostra que el teixit presenta una gran capacitat antiadherent, que podria ser resultat de la dràstica disminució en l'energia superficial del cotó (γ_c) per efecte del tenyit amb **81**. Aquesta baixa adherència unida a la no absorció de l'aigua, fa que les gotes d'aigua llisquin/rodolin per la superfície tot enduent-se les substàncies que hi són presents, ja sigui mitjançant la dissolució o l'arrossegament mecànic. Aquest fenomen és conegut amb el nom d'efecte lotus i constitueix una forma de *self-cleaning*.



Figura 43 Selecció de fotogrames *time-lapse* del vídeo que mostra l'autoneteja de la tela quan s'embruta amb cafè.

4. Conclusions

- S'han intentat sintetitzar nous colorants derivats de l'antraquinona partint de l'1,4-diaminoantraquinona sense èxit.
- S'ha preparat, per primera vegada, 1,4-dinitroantraquinona des d'1,4-diaminoantraquinona per acció de H₂O₂ (30 %).
- S'ha sintetitzat tota una nova família de colorants bifuncionals i polifuncionals derivats de l'1,4-dinitroantraquinona, vermells si conserven un grup nitro i blaus si s'han substituït tots dos.
- Els colorants s'han sintetitzat per duplicat, un anàleg amb cadenes llargues hidrocarbonades i l'altre amb cadenes llargues altament fluorades.
- S'han avaluat les propietats òptiques dels colorants sintetitzats, obtenint-se molt bons resultats tant en termes de color (λ_{\max}) com en termes d'absortivitat molar (ϵ).
- S'han avaluat propietats hidròfobes dels colorants **70** i **72**, obtenint-se alts angles de contacte per a tots dos. L'anàleg altament fluorat **72** mostra un angle de contacte major que el de l'anàleg hidrocarbonat **70**.
- S'ha tenyit tela de cotó amb diversos dels colorants dissenyats, per impregnació o per reacció directa segons sigui el colorant.
- El tenyit amb els colorants reactius **80** i **81** ha resultat satisfactori en termes de color i de resistència al rentatge.
- S'ha demostrat que les teles tenyides amb els colorants dissenyats presenten propietats superhidròfobes, majors pels anàlegs altament fluorats.
- S'ha demostrat que la tela tenyida amb el colorant altament fluorat reactiu **81** impermeabilitza el cotó.

- S'ha demostrat que la tela tenyida amb el colorant altament fluorat reactiu **81** exhibeix propietats d'autoneteja (*self cleaning*).

PART III:

Descripció experimental

Consideracions generals

Anàlisi elemental

Les anàlisis elementals per a la determinació de C, H, N i S s'han dut a terme al Servei d'Anàlisi Químic de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

Les anàlisis de DSC s'han efectuat amb un equip TA Instruments, model Q20 disponible al laboratori usant cel·les Tzero[®] per a contenir les mostres.

Cromatografia

- Cromatografia *flash*: Fase estacionària constituïda de gel de sílice, amb una mida de porus de 60 Å i una mida de partícula 220-400 mesh, sota pressió de nitrogen.
- Cromatografia de capa prima (TLC): Cromatofolis fluorescents Scharlau o Macherey-Nagel Alugram Sil G/UV254 de 0.25 mm de gruix
- Cromatografia de gasos (GC): Les anàlisis de GC-MS rutinàries s'han realitzat usant un equip Agilent 6850 amb un mostrejador automàtic Agilent 7683B i un detector Agilent 5975C VLMSD.

Espectrometria

Per l'estudi mecanístic del capítol 2, les anàlisis d'espectrometria de masses amb ionització per electroesprai (ESI-MS) s'han realitzat usant un equip 6000 ESI Ion Trap LC/MS. Les mostres es van introduir dissoltes en metanol, via HPLC P1200 Agilent, a 100 µL/min. La fase mòbil que es va usar va ser CH₃OH:H₂O 80:20. Les anàlisis de masses d'alta resolució amb ionització per electroesprai i detecció per TOF es van dur a terme tant al Servei d'Anàlisi Químic de la Universitat Autònoma de Barcelona com a la *Universidad de Zaragoza-CSIC* amb un equip Bruker MicroTOF-Q (format de sodi com a referència externa).

Espectroscòpia

- Infraroig (IR): Els espectres en pastilla de KBr s'han enregistrat usant un equip Thermo Nicolet IR200, mentre que els espectres ATR s'han enregistrat usant un equip Bruker Tensor 27 Golden Gate amb punta de diamant.
- Ressonància magnètica nuclear (RMN): Les anàlisis de RMN s'ha dut a terme en règim d'autoservei al Servei de RMN de la Universitat de Barcelona usant els següents equips: Bruker DPX250 (250 MHz per ^1H -RMN, 235.4 MHz per ^{19}F -RMN i 62.5 MHz per ^{13}C -RMN), Bruker DPX360 (360 MHz per ^1H -RMN i 90.5 MHz per ^{13}C -RMN) i Bruker AV400 (400 MHz per ^1H -RMN i 100.6 MHz per ^{13}C -RMN). Els espectres d' ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN estan referenciats respecte el TMS i els de ^{19}F -RMN respecte el CCl_3F .
- Ultraviolat-visible (UV-Vis): Els espectres d'UV-Vis s'han enregistrat usant un equip Hewlett-Packard 8453 i cubetes d'1 cm fetes quars.

Dissolvents anhidres

Els dissolvents s'han anhidritzat utilitzant les tècniques convencionals o, en el cas del THF i el CH_2Cl_2 , usant un equip Innovative Technology Pure Solv model PS-MD-2.

Microscòpia electrònica

Les imatges TEM s'han obtingut usant un microscopi electrònic JEOL JEM-2011 (200 kV) al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona, evaporant la mostra sobre suports de carboni.

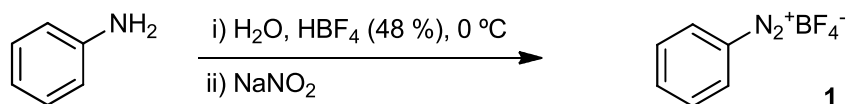
Punt de fusió

Les mesures de punt de fusió s'han realitzat usant un Block Kofler Reichert equipat amb polaritzadors i no s'han corregit.

Descripció experimental

Capítol 1. La reacció de Matsuda-Heck en medi totalment aquós

Síntesi de la sal de diazoni 1



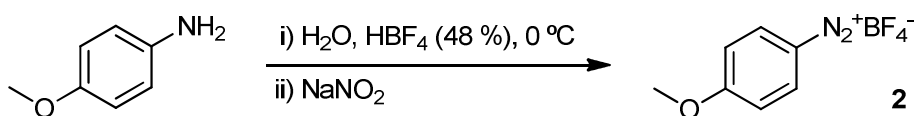
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es dipositen 2.5 mL d'anilina (0.03 mol, 1 eq.) i 9 mL d'aigua desionitzada, es refreda en un bany d'aigua/gel fins a una temperatura propera als 0 °C i s'addicionen 9 mL d'àcid tetrafluorobòric al 48 % ($\rho = 1.4$ g/mL, 0.07 mol, 2.3 eq.). Un cop freda la mescla s'addiciona gota a gota una dissolució d'1.91 g de nitrit de sodi (0.03 mol, 1 eq.) en 4 mL d'aigua desionitzada i es deixa reaccionar durant 30 min. Posteriorment es filtra el precipitat blanc i es renta amb 2 x 5 mL d'èter dietílic fred, s'asseca bé i s'obté un sòlid blanc que s'identifica com la sal de diazoni **1**, amb un rendiment quantitatiu. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



191.92 g/mol

¹H-RMN (MeOH-d₄, 250 MHz) δ (ppm): 7.98 (m, 2 H), 8.28 (tt, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.62 (dt, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H).

Síntesi de la sal de diazoni 2



En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es dissolen 1000 mg de 4-metoxianilina (8.12 mmol, 1 eq.) en 5 mL d'aigua desionitzada, s'afegeixen 1.7 mL d'àcid tetrafluorobòric al 48 % (13.01 mmol, 1.6 eq.) i es refreda en un bany d'aigua/gel fins a una temperatura propera als 0 °C. S'addiciona gota a gota una dissolució de 672 mg de nitrit de sodi (9.75 mmol, 1.2 eq.) en 4 mL d'aigua desionitzada i es deixa reaccionar durant 30 min. Posteriorment es filtra el precipitat marró, aquest es renta amb 6 mL d'èter dietílic fred i, una vegada sec, es recristal·litza dissolent-lo en el mínim volum d'acetona i es fa precipitar èter dietílic. Després de filtrar s'obtenen 837 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com la sal de

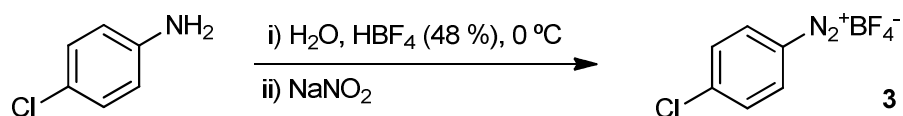
diazoni **2**, amb un rendiment químic del 46 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



221.95 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.70 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 6.82 (dt, *J* = 9.1 Hz, *J* = 3.4 Hz, 2H), 7.18 (dt, *J* = 9.1 Hz, *J* = 3.4 Hz, 2H).

Síntesi de la sal de diazoni **3**



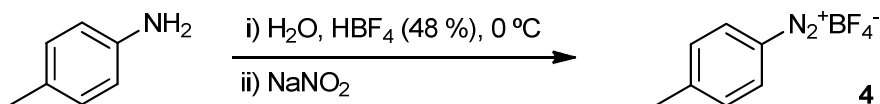
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es dissolen 2000 mg de 4-cloroanilina (15.68 mmol, 1 eq.) en 10 mL d'aigua desionitzada, s'afegeixen 3.3 mL d'àcid tetrafluorobòric al 48 % (25.25 mmol, 1.6 eq.) i es refreda en un bany d'aigua/gel fins a una temperatura propera als 0 °C. S'addiciona gota a gota, i sota atmosfera inerta, una dissolució de 1333 mg de nitrit de sodi (19.32 mmol, 1.2 eq.) en 17 mL d'aigua desionitzada i es deixa reaccionar durant 30 min. Posteriorment es filtra el precipitat blanc, s'asseca bé i s'obté un sòlid blanc que s'identifica com la sal de diazoni **3**, amb un rendiment del 54 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



226.37 g/mol

¹H-RMN (MeOH-d₄, 250 MHz) δ (ppm): 8.05 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H).

Síntesi de la sal de diazoni **4**



En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es dissolen completament 3000 mg de 4-metilaniolina (27.99 mmol, 1 eq.) en 45 mL d'aigua desionitzada, s'afegeixen 5 mL d'àcid tetrafluorobòric al 48 % (42.08 mmol, 1.5 eq.) i es refreda en un bany d'aigua/gel fins a una temperatura propera als 0 °C. S'addiciona gota a gota una dissolució de 2000 mg de nitrit de sodi (28.99 mmol, 1.0 eq.) en 25 mL d'aigua desionitzada i es deixa reaccionar durant 30 min. Es filtra el sòlid i una vegada sec es renta amb 2 x 10 mL d'aigua desionitzada, posteriorment es recristal·litza dissolent-se en el mínim volum

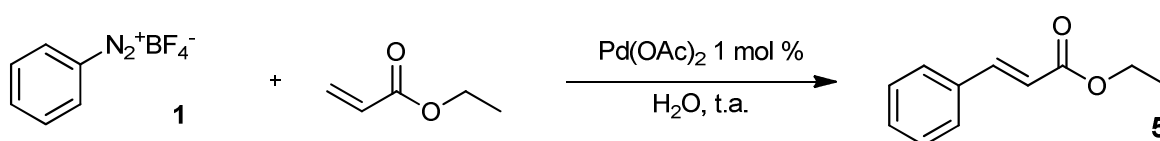
d'acetona i precipitant-se amb aigua desionitzada. Es filtra un sòlid blanc que s'identifica com la sal de diazoni **4**, amb un rendiment del 25 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



205.95 g/mol

¹H-RMN (MeOH-d₄, 250 MHz) δ (ppm): 2.64 (s, 3 H, C(6)CH₃), 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H).

Síntesi de l'èster α,β-insaturat **5**



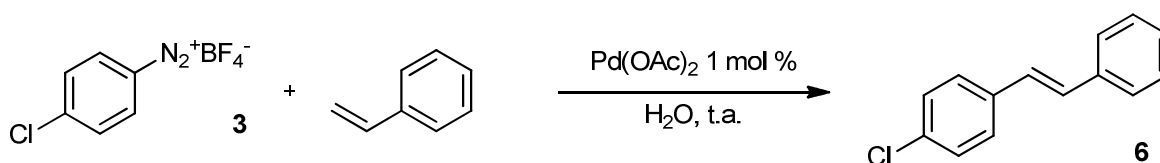
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.52 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **1** i 1.2 mg ($5.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 83 μL (0.78 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat d'etil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i s'obtenen 81 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **5**, amb un rendiment químic del 88 %.



176.21 g/mol

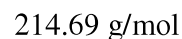
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 4.26 (q, *J* = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 6.43 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, CH=CH), 7.3-7.4 (m, 3 H, C(6)H), 7.5 (m, 2 H, C(6)H), 7.69 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi del derivat estilbènic **6**



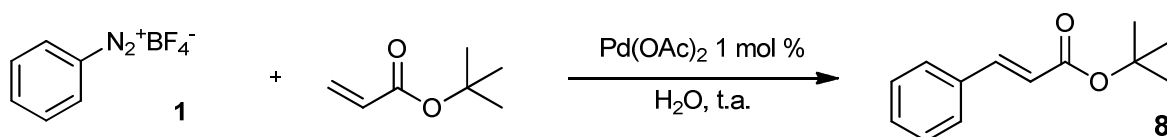
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 192 μL (1.32 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat de *tert*-butil i es

deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant hexà com a fase mòbil. S'obtenen 65 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **6**, amb un rendiment químic del 34 %.

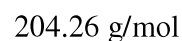


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 7.04 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.12 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.3-7.5 (m, 9 H, C(6)H).

Síntesi de l'èster α,β -insaturat **8**

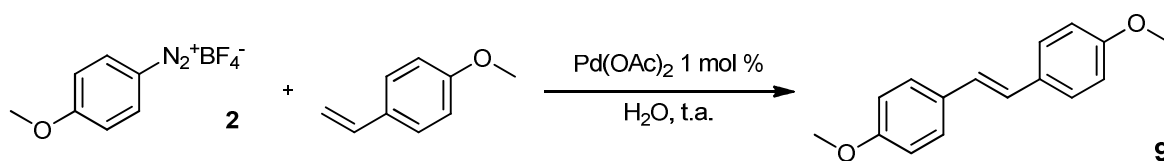


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.52 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **1** i 1.2 mg ($5.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 113 μL (0.78 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat de *tert*-butil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 95:5 com a fase mòbil. S'obtenen 62 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **8**, amb un rendiment químic del 58 %.

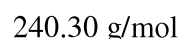


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 1.54 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.37 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.3-7.4 (m, 3 H, C(6)H), 7.5 (m, 2 H, C(6)H), 7.60 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi del derivat estilbènic **9**

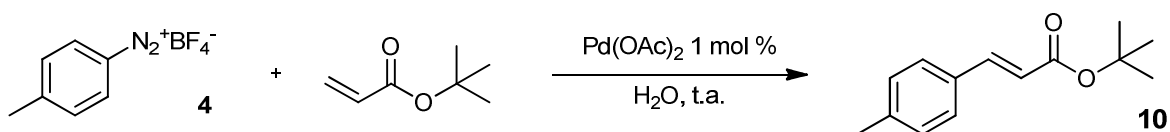


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.45 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 1.0 mg ($4.5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 91 µL (0.68 mmol, 1.5 eq.) de 4-vinilaniòle i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant una recristal·lització amb hexà-èter. S'obtenen 53 mg d'un sòlid lleugerament groc que s'identifica com el producte **9**, amb un rendiment químic del 50 %.

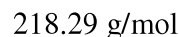


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.83 (s, 6 H, C(6)OCH₃), 6.8-6.9 (m, 4 H, C(6)H), 6.93 (s, 2 H, CH=CH), 7.4-7.5 (m, 4 H, C(6)H).

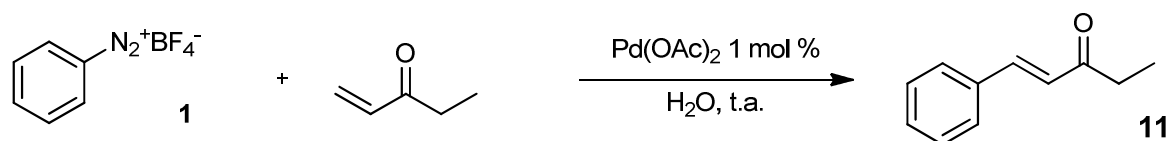
Síntesi de l'èster α,β-insaturat **10**



En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.48 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 1.1 mg ($4.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 104 µL (0.78 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat de *tert*-butil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 95:5 com a fase mòbil. S'obtenen 55 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **10**, amb un rendiment químic del 52 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.54 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.36 (s, 3 H, C(6)CH₃), 6.33 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, CH=CH), 7.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, C(6)H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, C(6)H), 7.57 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, CH=CH).

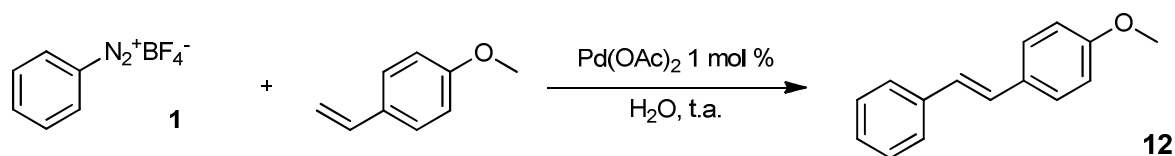
Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat **11**

En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.52 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **1** i 1.2 mg ($5.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 77 μL (0.78 mmol, 1.5 eq.) d'etilvinilcetona i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 55 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **11**, amb un rendiment químic del 66 %.

C₁₁H₁₂O

160.21 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H, CH₃), 2.68 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂), 6.74 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.3-7.4 (m, 3 H, C(6)H), 7.5-7.6 (m, 3 H, C(6)H, CH=CH).

Síntesi del derivat estilbènic **12**

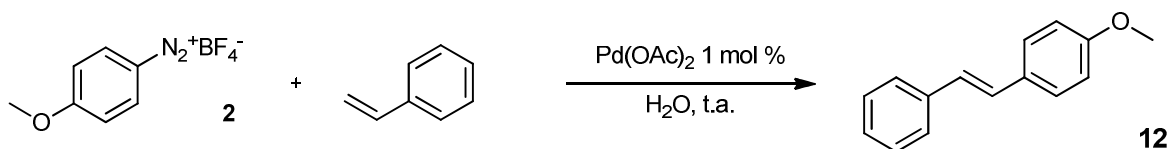
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (1.04 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **1** i 2.4 mg ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 210 μL (1.56 mmol, 1.5 eq.) de 4-vinilanisole i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 32 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **12**, amb un rendiment químic del 15 %.

C₁₅H₁₄O

210.27 g/mol

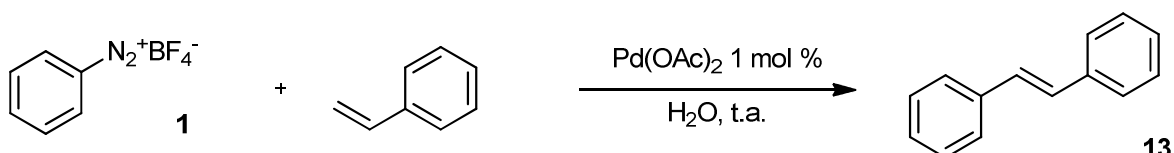
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.84 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 6.8-6.9 (m, 2 H, C(6)H), 6.99 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.09 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.2 (m, 1 H, C(6)H), 7.3 (m, 2 H, C(6)H), 7.5 (m, 4 H, C(6)H).

Síntesi del derivat estilbènic **12**



En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.45 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 1.0 mg ($4.5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 77 μL (0.68 mmol, 1.5 eq.) d'estirè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i s'obtenen 12 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **12**, amb un rendiment químic del 13 %.

Síntesi de l'E-estilbè **13**



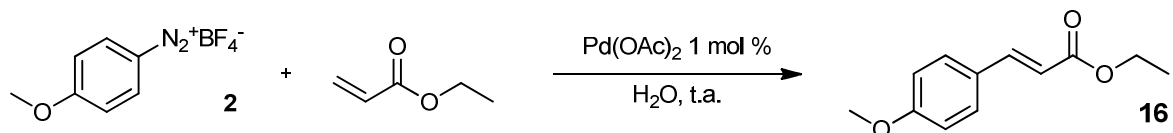
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (1.04 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **1** i 2.4 mg ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 177 μL (1.56 mmol, 1.5 eq.) d'estirè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà com a fase mòbil. S'obtenen 60 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **13**, amb un rendiment químic del 32 %.

C₁₄H₁₂

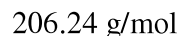
180.25 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.11 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H, CH=CH), 7.19 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H, CH=CH), 7.2-7.5 (m, 6 H, C(6)H), 7.5-7.6 (m, 4 H, C(6)H).

Síntesi de l'èster α,β-insaturat **16**

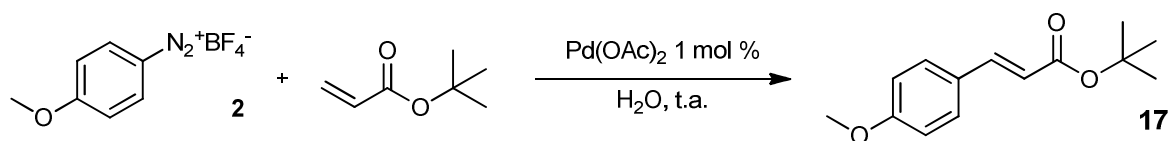


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.45 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 1.0 mg ($4.5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 72 μL (0.68 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat d'etil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i s'obtenen 88 mg d'un líquid que s'identifica com el producte **16**, amb un rendiment químic del 95 %.

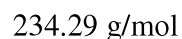


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 3.83 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 4.25 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 6.30 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, CH=CH), 6.90 (m, 2 H, C(6)H), 7.45 (m, 2 H, C(6)H), 7.64 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi de l'èster α,β-insaturat **17**

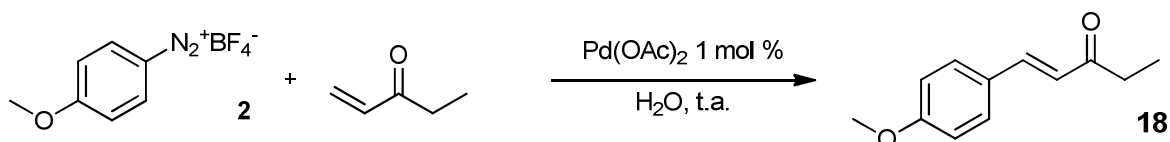


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.90 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 2.0 mg ($9.0 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 196 μL (1.35 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat de *tert*-butil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el semisòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 48 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **17**, amb un rendiment químic del 23 %.

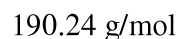


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 1.52 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.81 (s, 3 H, $\text{C}(6)\text{OCH}_3$), 6.23 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.87 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, $\text{C}(6)\text{H}$), 7.44 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, $\text{C}(6)\text{H}$), 7.53 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$).

Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat **18**

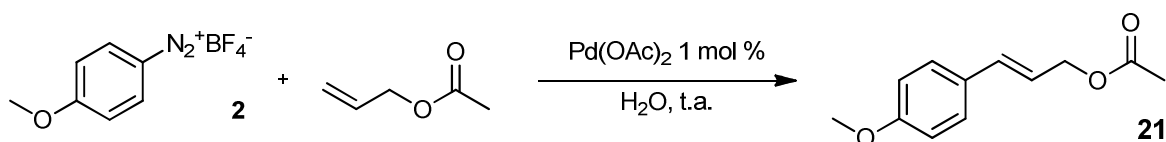


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.90 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 2.0 mg ($9.0 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 134 μL (1.35 mmol, 1.5 eq.) d'etilvinilcetona i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 70:30 com a fase mòbil. S'obtenen 105 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **18**, amb un rendiment químic del 62 %.



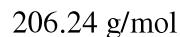
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 2.63 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 3.79 (s, 3 H, $\text{C}(6)\text{OCH}_3$), 6.59 (d, $J = 16.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.87 (d, $J = 9.1$ Hz, 2 H, $\text{C}(6)\text{H}$), 7.45 (d, $J = 9.1$ Hz, 2 H, $\text{C}(6)\text{H}$), 7.48 (d, $J = 16.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$).

Síntesi del derivat d'un èster al·lilic **21**



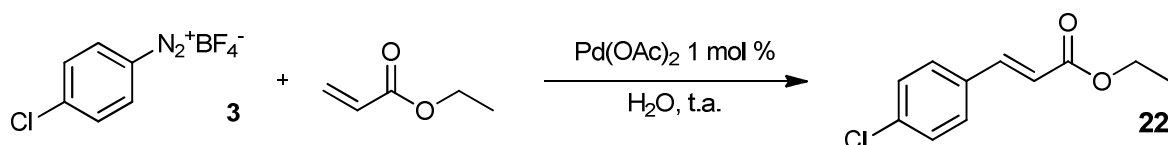
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.45 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **2** i 1.0 mg ($4.5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 73 μL (0.68 mmol, 1.5 eq.) d'acetat d'al·lil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament

i s'obtenen 32 mg d'un líquid que s'identifica com el producte **21**, amb un rendiment químic del 35 %.

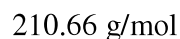


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 2.11 (s, 3 H, CH₃), 3.83 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 4.73 (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, $J = 1.1 \text{ Hz}$, 2 H, CH₂), 6.17 (dt, $J = 15.5 \text{ Hz}$, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH=CH), 6.62 (d, $J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H, CH=CH), 6.86 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.35 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H).

Síntesi de l'èster α,β -insaturat **22**

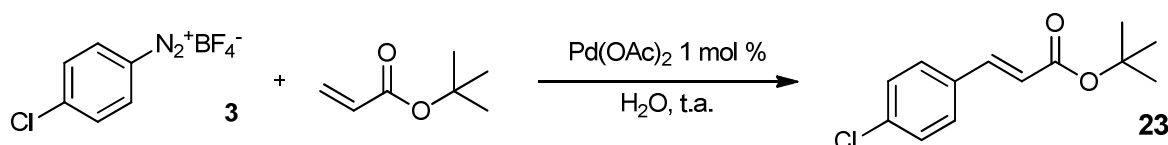


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 140 μL (1.32 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat d'etil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 170 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **22**, amb un rendiment químic del 92 %.

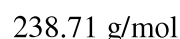


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.32 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 4.24 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, CH₂), 6.37 (d, $J = 16.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH=CH), 7.31 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.41 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.60 (d, $J = 16.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH=CH).

Síntesi de l'èster α,β -insaturat **23**

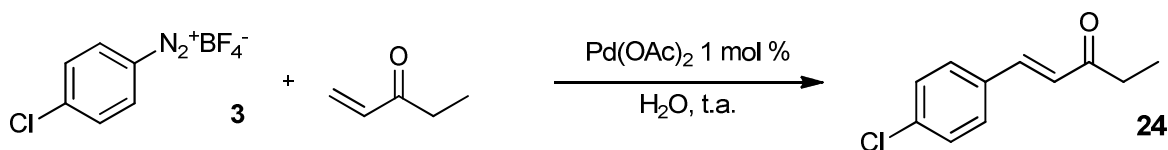


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 192 µL (1.32 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat de *tert*-butil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 182 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **23**, amb un rendiment químic del 87 %.

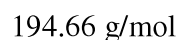


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.51 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.30 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, C(6)H), 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, C(6)H), 7.50 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH).

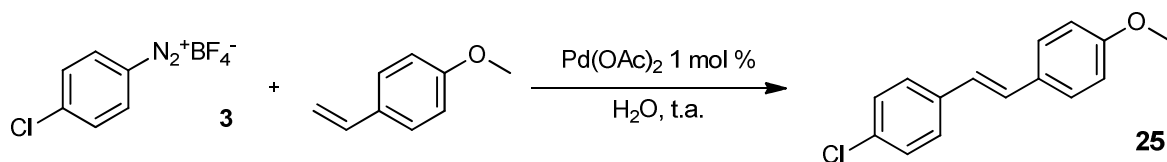
Síntesi del compost carbonílic α,β-insaturat **24**



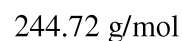
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 131 µL (1.32 mmol, 1.5 eq.) d'etilvinilcetona i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h es filtra el cru i es renta el sòlid blanc resultant amb 2 x 5 mL d'aigua desionitzada, obtenint-se 158 mg d'un producte que s'identifica com **24**, amb un rendiment químic del 92 %.



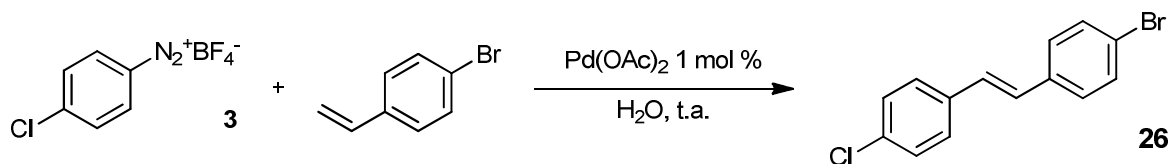
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 2.66 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.70 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H, CH=CH), 7.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, C(6)H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, C(6)H), 7.49 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi del derivat estilbènic **25**

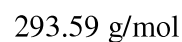
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 177 µL (1.32 mmol, 1.5 eq.) de 4-vinilanisole i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h es filtra el cru i es renta el sòlid groc resultant amb 2 x 5 mL d'aigua desionitzada, es purifica mitjançant una recristal·lització en hexà obtenint-se 140 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **25**, amb un rendiment químic del 65 %.



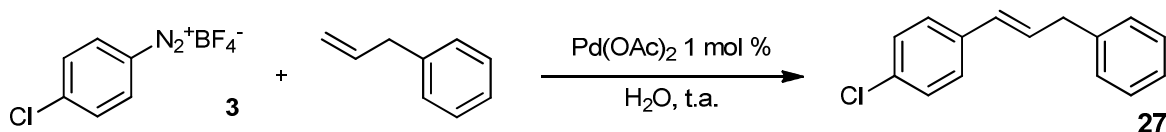
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.83 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 6.8-6.9 (m, 3 H, CH=CH, C(6)H), 7.04 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.3 (m, 2 H, C(6)H), 7.4-7.5 (m, 4 H, C(6)H).

Síntesi del derivat estilbènic **26**

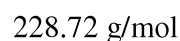
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 173 µL (1.32 mmol, 1.5 eq.) de 4-bromoestirè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h es filtra el cru, es renta el sòlid taronja resultant amb 2 x 5 mL d'aigua desionitzada, es purifica mitjançant una recristal·lització en hexà i s'obtenen 36 mg d'un producte que s'identifica com **26**, amb un rendiment químic del 15 %.



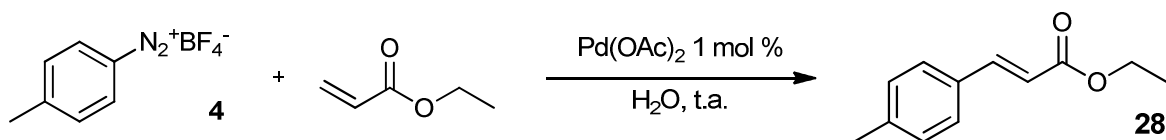
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 6.97 (d, $J = 16.5$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.05 (d, $J = 16.5$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.3-7.5 (m, 8 H, C(6)H).

Síntesi del derivat d'al·lilbenzè **27**

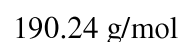
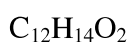
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.88 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **3** i 2.0 mg ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 176 μ L (1.32 mmol, 1.5 eq.) d'al·lil benzè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant hexà com a fase mòbil. S'obtenen 10 mg d'un producte que s'identifica com **27**, amb un rendiment químic del 5 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 4.24 (m, 2 H, CH₂), 6.37 (m, 1 H, CH=CH), 7.2-7.4 (m, 8 H, CH=CH, C(6)H), 7.54 (dd, $J = 5.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1 H, C(6)H), 7.72 (dd, $J = 5.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1 H, C(6)H).

Síntesi de l'èster α,β -insaturat **29**

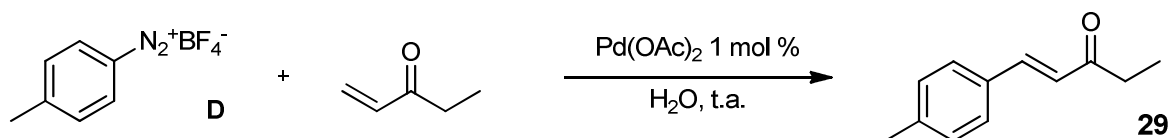
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.96 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 2.2 mg ($9.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 153 μ L (1.44 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat d'etil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite®) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 148 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **28**, amb un rendiment químic del 80 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H,

C(6)CH₃), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH₂), 6.37 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.66 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi del compost carbonílic α,β -insaturat **29**



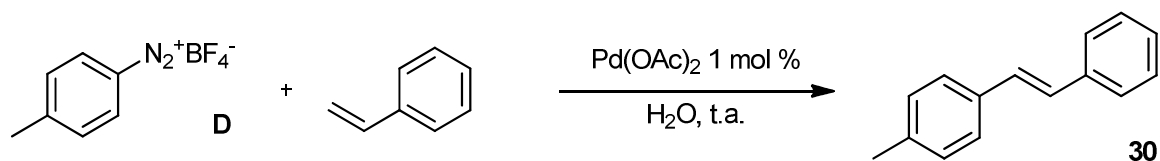
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.96 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 2.2 mg ($9.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 143 μ L (1.44 mmol, 1.5 eq.) d'etilvinilcetona i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 80:20 com a fase mòbil. S'obtenen 139 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **29**, amb un rendiment químic del 82 %.

C₁₂H₁₄O

174.24 g/mol

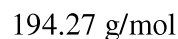
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.14 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H, C(6)CH₃), 2.65 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH₂), 6.67 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.16 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.41 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.50 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H, CH=CH).

Síntesi del derivat estilbènic **30**



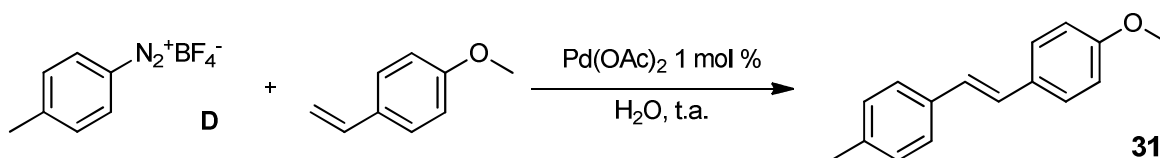
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.96 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 2.2 mg ($9.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 165 μ L (1.44 mmol, 1.5 eq.) d'estirè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice,

usant hexà com a fase mòbil. S'obtenen 117 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **30**, amb un rendiment químic del 62 %.

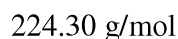
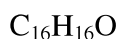


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 2.45 (s, 3 H, C(6)CH₃), 7.17 (s, 2 H, CH=CH), 7.3-7.6 (m, 9 H, C(6)H).

Síntesi del derivat estilbènic **31**

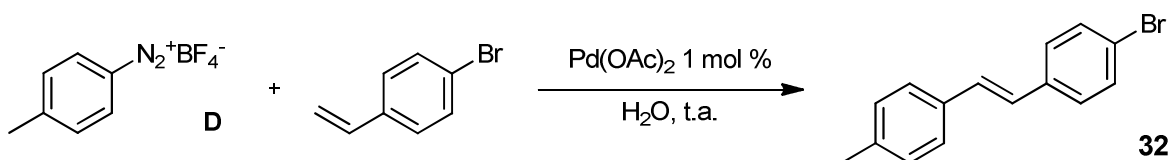


En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.96 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 2.2 mg ($9.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 191 μL (1.44 mmol, 1.5 eq.) de 4-vinilaniòle i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 60 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **31**, amb un rendiment químic del 28 %.



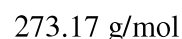
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 2.38 (s, 3 H, C(6)CH₃), 3.84 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 6.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, C(6)H), 6.97 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.06 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.19 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.42 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.47 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, C(6)H).

Síntesi del derivat estilbènic **32**



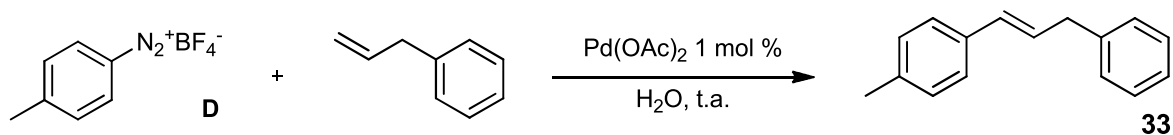
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.96 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 2.2 mg ($9.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 10 mL

d'aigua desionitzada, s'addicionen 188 μL (1.44 mmol, 1.5 eq.) de 4-bromoestirè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el sòlid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant hexà com a fase mòbil. S'obtenen 23 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **32**, amb un rendiment químic del 10 %.

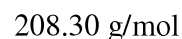


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 2.36 (s, 3 H, C(6)CH₃), 6.97 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.08 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.40 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, C(6)H), 7.47 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, C(6)H).

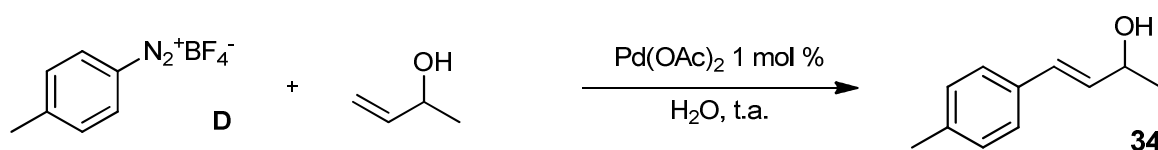
Síntesi del derivat d'al·lilbenzè **33**



En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 120 mg (0.58 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 1.2 mg ($5.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, es dissolen en 6 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 116 μL (0.87 mmol, 1.5 eq.) d'al·lilbenzè i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 12 mL de CH_2Cl_2 i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na_2SO_4 (anh). Es neteja la fase sòlida amb 6 mL més de CH_2Cl_2 , s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant hexà com a fase mòbil. S'obtenen 31 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **33**, amb un rendiment químic del 25 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 2.37 (d, $J = 4.3$ Hz, 3 H, C(6)CH₃), 3.57 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 2 H, CH₂), 6.3-6.5 (m, 2 H, CH=CH), 7.1-7.2 (m, 3 H, C(6)H), 7.3-7.4 (m, 6 H, C(6)H).

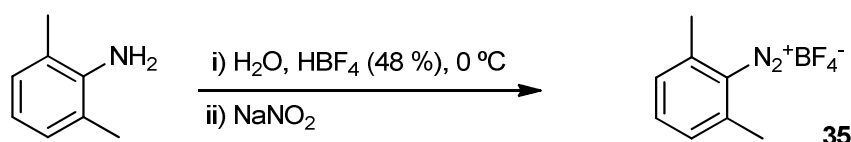
Síntesi del derivat d'un alcohol al·lílic **34**

En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.48 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **4** i 1.1 mg ($4.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 5 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 63 μL (0.72 mmol, 1.5 eq.) de 3-buten-2-ol i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 10 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 5 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i s'obtenen 58 mg d'un líquid que s'identifica com el producte **34**, amb un rendiment químic del 74 %.

C₁₁H₁₄O

162.23 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.40 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H, CH₃), 1.93 (w s, 1 H, OH), 2.37 (s, 3 H, C(6)CH₃), 4.51 (dp, *J* = 6.5 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H, CH), 6.25 (dd, *J* = 15.8 Hz, *J* = 6.5 Hz, 1 H, CH=CH), 6.57 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, CH=CH), 7.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, C(6)H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, C(6)H).

Síntesi de la sal de diazoni **35**

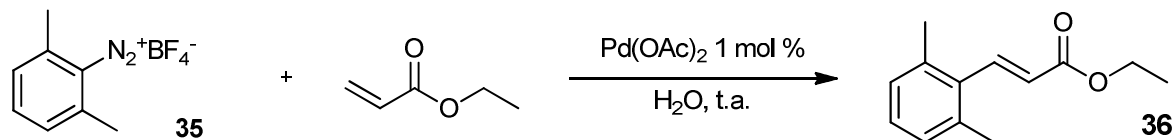
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es diposita 1 mL de 2,6-dimetilanilina (8.12 mmol, 1 eq.) i 20 mL d'aigua desionitzada, es refreda en un bany d'aigua/gel fins a una temperatura propera als 0 °C i s'addicionen 1.8 mL d'àcid tetrafluorobòric al 48 % (15.15 mmol, 1.9 eq.). Un cop freda la mescla s'addiciona gota a gota, i sota atmosfera inerta, una dissolució de 680 mg de nitrit de sodi (9.86 mmol, 1.2 eq.) en 30 mL d'aigua desionitzada i es deixa reaccionar durant 60 min. Posteriorment es filtra el precipitat, s'asseca bé i s'obté un sòlid blanc que s'identifica com la sal de diazoni **35**, amb un rendiment quantitatiu. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).

C₈H₉BF₄N₂

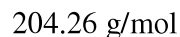
219.98 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 250 MHz) δ (ppm): 2.26 (s, 6 H, C(6)CH₃), 7.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.49 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H).

Síntesi de l'èster α,β-insaturat 36



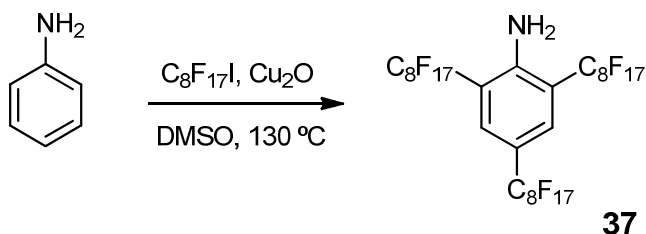
En un tub de multireactor proveït d'agitació magnètica es pesen 200 mg (0.91 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **35** i 2.0 mg ($8.9 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂, es dissolen en 10 mL d'aigua desionitzada, s'addicionen 145 μL (1.37 mmol, 1.5 eq.) d'acrilat d'etil i es deixa reaccionar a t.a. Quan han passat 16 h s'atura la reacció afegint 20 mL de CH₂Cl₂ i es filtra la fase orgànica a través d'una fase sòlida constituïda de diatomita (Celite[®]) i Na₂SO₄ (anh). Es neteja la fase sòlida amb 10 mL més de CH₂Cl₂, s'evaporen les fases orgàniques conjuntament i es purifica el líquid resultant mitjançant cromatografia *flash* en gel de sílice, usant una mescla d'hexà:èter 90:10 com a fase mòbil. S'obtenen 64 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte **36**, amb un rendiment químic del 35 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 2.36 (s, 6 H, C(6)CH₃), 4.28 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.07 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, CH=CH), 7.0-7.1 (m, 3 H, C(6)H), 7.85 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, CH=CH).

Capítol 2. Síntesi de nous compostos altament fluorats emprant la reacció de Matsuda-Heck. Metodologia i estudi mecanístic

Síntesi de l'anilina altament fluorada 37



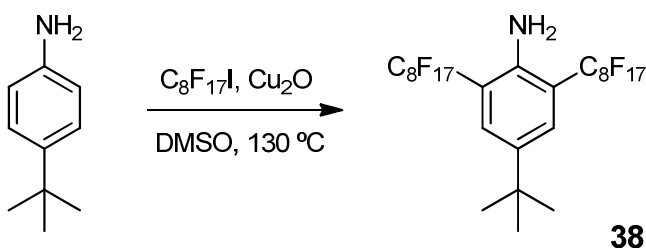
En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 6.832 g (46 mmol, 5 eq.) d'òxid de coure (I), es realitzen 3 cicles buit/N₂ i es suspenen en 25 mL de DMSO. S'escalfa a 130 °C i s'addicionen 36.962 g (61 mmol, 6 eq.) de iodur de perfluorooctil, al cap de 20 min s'addicionen gota a gota 0.980 mL (0.961 g, 10 mmol, 1 eq.) d'anilina acabada de destil·lar i es deixa reaccionar amb un globus d'argó durant 48 h. S'atura la reacció filtrant el cru a través de diatomita en calent i es renta el sòlid resultant amb 2 x 15 mL de DMSO i amb 600 mL de MTBE, la fase orgànica es renta amb 2 x 300 mL de HCl 1M, 3 x 300 mL de salmorra i 2 x 300 mL d'aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ (anh) i s'evapora el dissolvent. S'obtenen 9.702 g d'un sòlid taronja que s'identifica com l'anilina **37**, amb un rendiment químic del 70 %.



1347.28 g/mol

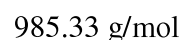
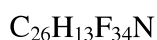
¹H-RMN (CDCl₃ + CCl₂F-CClF₂, 250 MHz) δ (ppm): 5.35 (s, 2 H, NH₂), 7.72 (s, 2 H, C(6)H).

Síntesi de l'anilina altament fluorada 38



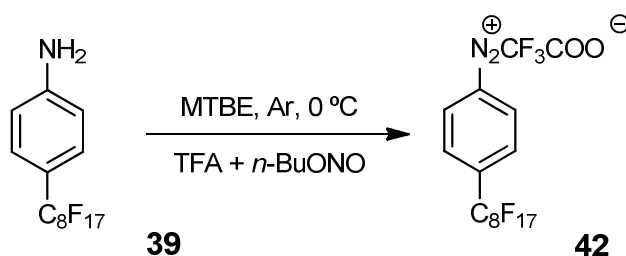
En un matràs de fons rodó de dues boques tipus schlenk de 50 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 6.61 g (44 mmol, 4 eq.) d'òxid de coure (I), es realitzen 3 cicles buit/N₂ i es suspenen en 12 mL de DMSO. S'escalfa a 130 °C i s'addicionen 18.94 g (34 mmol, 3 eq.)

de iodur de perfluorooctil, al cap de 20 min s'addicionen gota a gota 1.8 g, (11 mmol, 1 eq.) d'anilina acabada de destil·lar a pressió reduïda (~160 °C a 20 mmHg) i es deixa reaccionar amb un globus d'argó durant 48 h. S'atura la reacció filtrant el cru en calent a través de diatomita i es renta el sòlid resultant amb 300 mL de MTBE, la fase orgànica es renta amb 2 x 200 mL de HCl 1M, 3 x 300 mL de salmorra i 2 x 300 mL d'aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ (anh) i s'evapora el dissolvent. S'obtenen 13.4 g d'un oli taronja que es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant hexà com a fase mòbil. L'oli es deixa cristal·litzar una nit a la nevera a 4 °C donant lloc a uns cristalls transparents grans, que s'assequen i es trituren. S'obtenen 4.7 g d'un sòlid blanc que s'identifica com l'anilina **38**, amb un rendiment químic del 41 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.29 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 4.78 (w s, 2 H, NH₂), 7.50 (s, 2 H, C(6)H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz) δ (ppm): 30.9, 33.9, 110-120 (m), 130.4 (t, *J* = 9 Hz), 139.4, 143.1.

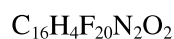
Síntesi de la sal de diazoni altament fluorada **42**



Es purifica l'anilina de partida comercial **39** mitjançant una cromatografia en gel de sílice sense pressió utilitzant una mescla hexà:èter dietílic:àcid acètic 60:39:1 com eluent.

En un matràs tipus schlenk de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 9000 mg (17.39 mmol, 1 eq.) de l'anilina **39** i s'acobra un adaptador de Claisen, aquest porta acoblat un embut d'addició de 100 mL de pressió compensada i una aixeta apte per connectar-hi la línia buit/N₂. Es realitzen 3 cicles buit/N₂ i es dissolen en 90 mL de MTBE. Es torna a desgasar fent 3 cicles buit/N₂, es punxa un globus amb argó i es refreda el matràs en un bany de gel-salmorra. Assolits els 0°C s'addiciona gota a gota una mescla acabada de preparar en afegir 4.02 mL d'àcid trifluoroacètic (52.2 mmol, 3 eq.) a 5.91 mL (52.2 mmol, 3 eq.) de BuONO en 20 mL de MTBE. Es deixa reaccionar 40 min sense que la temperatura superi els 2 °C i es dona per acabada la reacció. Es filtra el sòlid format amb un filtre tipus schlenk, ja que la sal **42** només és estable en la seva forma sòlid i seca, i es renta amb 10 mL de MTBE. Una vegada assecada al buit s'obtenen 5760 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com la sal de

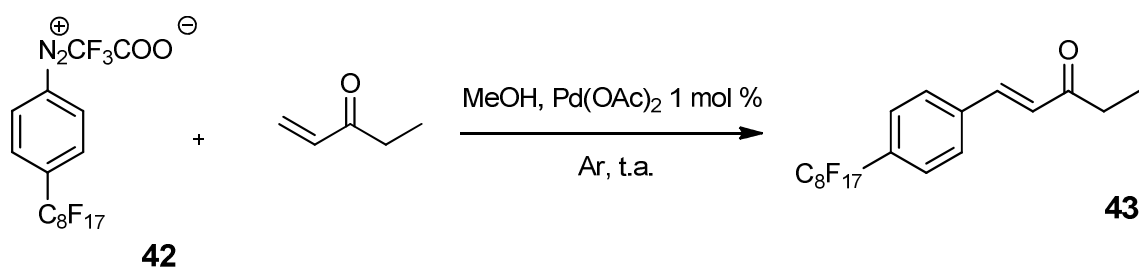
diazoni **42**, amb un rendiment químic del 52 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



636.18 g/mol

¹H-RMN (MeOH-d₄, 360 MHz) δ (ppm): 8.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H), 8.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H). **¹³C-RMN (MeOH-d₄, 90 MHz) δ (ppm):** 111-118 (m), 115.9 (q, *J* = 290 Hz), 120.9 (t, *J* = 2 Hz), 129.9 (t, *J* = 7 Hz), 132.7, 139.2 (t, *J* = 25 Hz), 159.9 (q, *J* = 38 Hz). **¹⁹F-RMN (MeOH-d₄, 235 MHz) δ (ppm):** -76.7, -81.3, -112.6, -121.6, -122.3, -123.2, -126.6. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M]⁺, 523.0103; **[exp.]:** [M]⁺, 523.0111. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3110, 2305, 1794, 1371, 1300, 1203, 1154, 1120, 945, 857, 707, 645. **Mp (uncorrected):** 104-106 °C (dec).

Síntesi del compost carbonílic α,β insaturat altament fluorat **43**



En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL es dissolen 100 mg (0.16 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 3 mL de MeOH. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasifica amb argó. S'addiciona una mescla de 66 mg (0.79 mmol, 5 eq.) d'etilvinilcetona (acabada de destil·lar) i 0.4 mg (0.002 mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂ en 1 mL de MeOH. El cru es deixa reaccionar 1.5 hores, passat aquest temps es filtra sobre Celite i es renta aquesta amb 100 mL de clorur de metilè. En evaporat el dissolvent es recuperen 88 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **43**, amb un rendiment químic del 97 %.

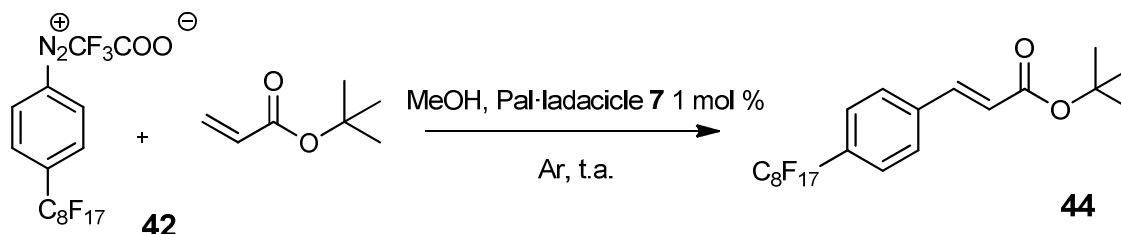


578.26 g/mol

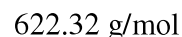
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.18 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.72 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 6.82 (d, *J* = 16.2 Hz, 1 H, CH=CH), 7.57 (d, *J* = 16.2 Hz, 1 H, CH=CH), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 7.9, 34.4, 108-118 (m), 127.4 (t, *J* = 7 Hz), 128.1, 130.2 (t, *J* = 25 Hz), 138.2, 140.0, 200.4. **E.A. (%) Found:** C, 39.33; H, 1.70. **C₁₉H₁₁F₁₇O requires:** C, 39.46; H, 1.92. **IR**

(KBr, cm^{-1}): 2982, 2943, 1695, 1667, 1619, 1417, 1372, 1331, 1301, 1246, 1198, 1146, 1115, 946, 656. **Mp (uncorrected):** 98-101 °C.

Síntesi de l'èster α,β insaturat altament fluorat **44**

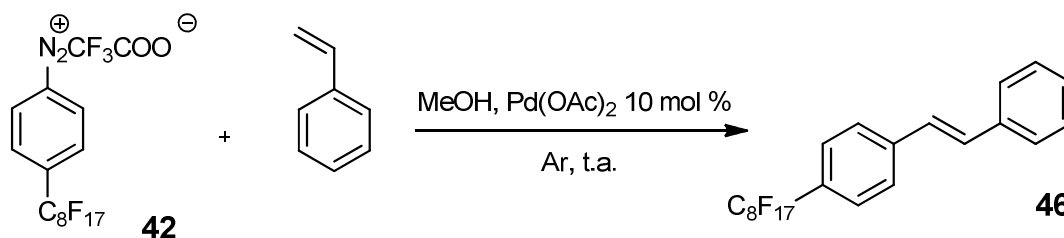


En un matràs de 50 mL es dissolen 100 mg (0.16 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 4 mL de MeOH. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasca amb argó. S'addiciona una mescla de 26 μL (0.19 mmol, 1.2 eq.) d'acrilat de *tert*-butil (acabat de destil·lar) i 1 mg (0.02 mmol, 0.01 eq.) de pal·ladacicle **7** en 1 mL de MeOH. El cru es deixa reaccionar 1 hora, passat aquest temps es filtra sobre Celite i es renta aquesta amb 20 mL de clorur de metilè. En evaporat el dissolvent es recuperen 84 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament. **44**, amb un rendiment químic del 86 %.



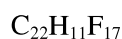
^1H -RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.54 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.45 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.65 (m, 5 H, C(6)H, CH=CH). **^{13}C -RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm):** 28.1, 81.0, 107-118 (m), 123.0, 127.3 (t, $J = 7$ Hz), 127.9, 129.9 (t, $J = 25$ Hz), 138.3, 141.6, 165.7. **E.A. (%) Found:** C, 40.42; H, 2.57. **$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_{17}\text{O}_2$ requires:** C, 40.53; H, 2.43. **IR (KBr, cm^{-1}):** 2982, 2935, 1709, 1640, 1370, 1321, 1213, 1148, 1104, 946, 843, 660. **Mp (uncorrected):** 83-84 °C.

Síntesi del derivat altament fluorat de l'estilbè **46**



En un matràs de 50 mL es dissolen 100 mg (0.16 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 7 mL de MeOH. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasca amb argó. S'addiciona una mescla de 82 mg (0.79 mmol, 5 eq.) d'estirè i 3.5 mg (0.02 mmol, 0.1 eq.) de

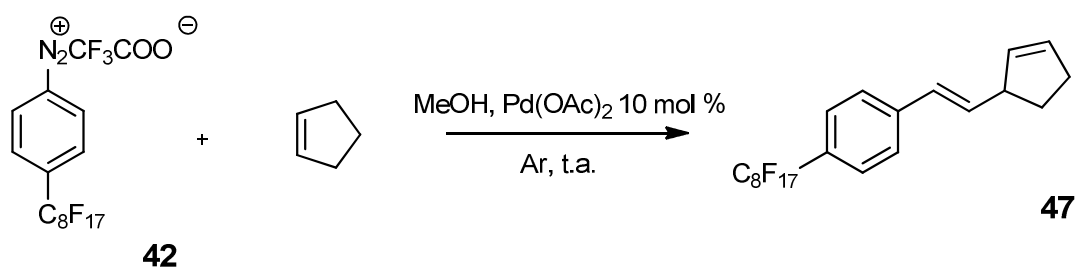
Pd(OAc)₂ en 1 mL de MeOH i es deixa reaccionar 20 hores. Evaporem tot el dissolvent i acabem d'eliminar l'estirè en excés a la rampa de buit. Es recuperen 80 mg d'una mescla de dos sòlids: uns quitrans i un sòlid grogós. El producte es purifica mitjançant cromatografia *flash* usant una mescla hexà:èter (99:1) com a fase mòbil. Es recuperen 44 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **46**, amb un rendiment del 55 %.



598.30 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 7.13 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.22 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.28-7.35 (m, 1 H, C(6)H), 7.40 (m, 2 H, C(6)H), 7.55 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.57 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H), 7.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm): 126.5, 126.8, 127.0, 127.2 (t, *J* = 7 Hz), 127.5 (t, *J* = 25 Hz), 128.4, 128.8, 131.4, 136.6, 141.0. E.A. (%) Found: C, 44.22; H, 1.83. C₂₂H₁₁F₁₇ requires: C, 44.16; H, 1.85. IR (KBr, cm⁻¹): 1200, 1150, 1117, 967, 873, 826, 795, 695, 653, 562. Mp (uncorrected): 128-129 °C.

Síntesi del compost poli insaturat altament fluorat **47**

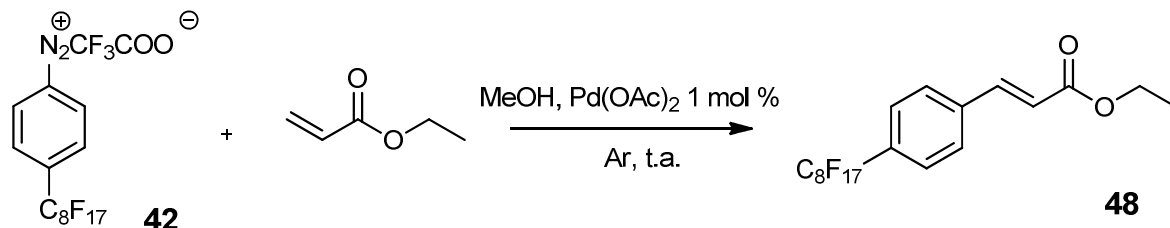


En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 100 mL es pesen 1000 mg (1.6 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** i 35 mg (0.2 mmol, 0.1 eq.) d'acetat de pal·ladi. El sistema es proveeix d'agitació magnètica, es desgasa fent 3 cicles buit-nitrogen i s'hi punxa un globus d'argó. Es dissolen els sòlids anteriors en 60 mL de metanol anhidre, posteriorment s'addicionen 0.7 mL (7.9 mmol, 5 eq.) de ciclopentè en 5 mL de metanol anhidre. Es deixa reaccionar 2 hores i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un líquid que es purifica mitjançant cromatografia *flash* usant hexà com a fase mòbil. Es recuperen 622 mg d'un líquid transparent que s'identifica com el producte d'acoblament **47**, amb un rendiment del 71 %.

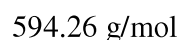


588.30 g/mol

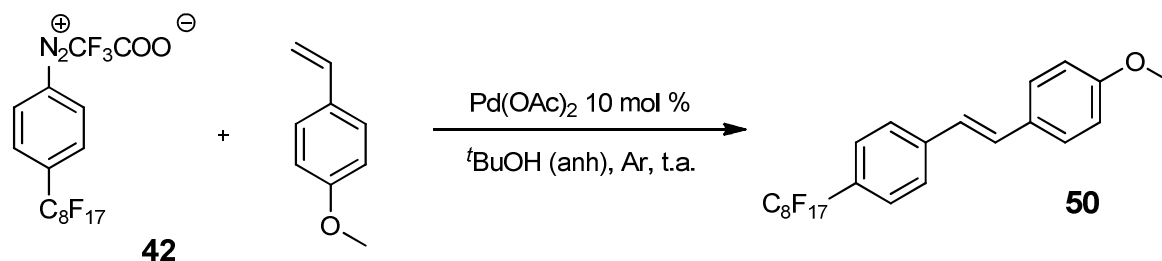
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 1.73 (m, 1 H, CH₂), 2.46 (m, 3 H, CH₂), 3.97 (w s, 1 H, CH), 5.78 (m, 1 H, CH=CH), 6.01 (m, 1 H, CH=CH), 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C(6)H), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C(6)H). La baixa estabilitat del producte **45** va fer impossible una caracterització més acurada.

Síntesi de l'èster α,β insaturat altament fluorat **48**

En un matràs de 50 mL es dissolen 100 mg (0.16 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 3 mL de MeOH. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasa amb argó. S'addiciona una mescla de 79 mg (0.8 mmol, 5 eq.) d'acrilat d'etil i 0.35 mg (0.002 mmol, 0.01 eq.) de Pd(OAc)₂ en 1 mL de MeOH. El cru es deixa reaccionar 1.5 hores, s'evapora el dissolvent i es purifica el sòlid mitjançant una cromatografia *flash* usant com eluent hexà:èter dietílic 98:2. Es recuperen 91 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **48**, amb un rendiment del 97 %.

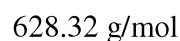
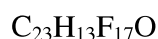


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.35 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃), 4.29 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH₂), 6.52 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H, CH=CH), 7.62 (m, 4 H, C(6)H), 7.70 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H, CH=CH). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 14.1, 60.7, 110-120 (m), 121.0, 127.3 (t, $J = 6$ Hz), 127.9, 130.1 (t, $J = 24$ Hz), 138.0, 142.5, 166.3. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+Na]⁺, 617.0380; **[exp.]:** [M+Na]⁺, 617.0388. **IR (KBr, cm⁻¹):** 2991, 1710, 1644, 1371, 1249, 1195, 1145, 946, 659, 559. **Mp (uncorrected):** 85-88 °C.

Síntesi del derivat estilbènic altament fluorat **50**

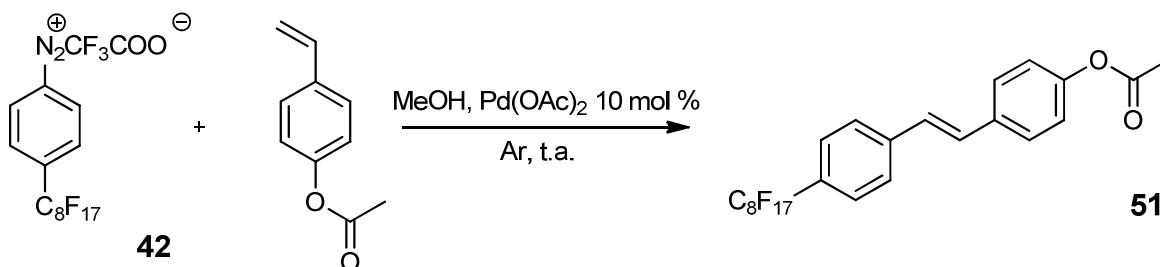
En un matràs tipus schlenk de 25 mL es dissolen 200 mg (0.31 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 7 mL de *t*-butanol (anh). El sistema es proveeix d'agitació magnètica, es

desgasa amb argó i s'addiciona una mescla de 50 mg (0.05 mL, 0.38 mmol, 1.2 eq.) de 4-vinilanisole i 7 mg (0.03 mmol, 0.1 eq.) de Pd(OAc)₂ en 1 mL de *t*-butanol (anh) i es deixa reaccionar 1 hora. S'atura la reacció evaporant el dissolvent, el sòlid obtingut es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla 95:5 d'hexà:èter dietílic com eluent. Es recuperen 59 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **50**, amb un rendiment del 30 %.

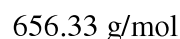
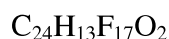


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 3.84 (s, 3 H, C(6)OCH₃), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H), 6.99 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, CH=CH), 7.17 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, CH=CH), 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, C(6)H), 7.55 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, C(6)H), 7.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, C(6)H).
¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm): 55.3, 114.2, 124.9, 126.2, 127.1 (t, *J* = 25 Hz), 127.2 (t, *J* = 7 Hz), 128.1, 129.4, 131.0, 141.4, 159.9. ¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm): -80.9, -110.4, -121.1, -121.7, -122.6, -126.0. **E.A. (%) Found:** C, 43.87; H, 2.19. **C₂₃H₁₃F₁₇O requires:** C, 43.97; H, 2.09. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3026, 2967, 2938, 2913, 2842, 1607, 1520, 1203, 1153, 1092, 1027, 971, 838, 653, 561. Mp (DSC): 130-170 °C (possible mesofase)

Síntesi del derivat estilbènic i altament fluorat **51**

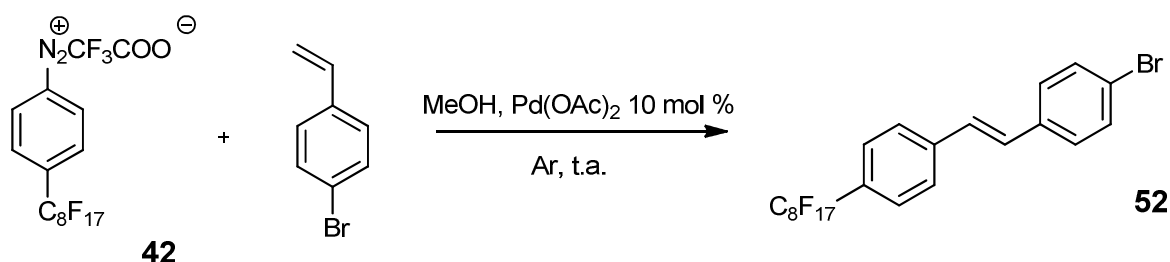


En un matràs schlenk de 25 mL es pesen 300 mg (0.47 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** i 10.5 mg (0.05 mmol, 0.1 eq.) d'acetat de pal·ladi, aleshores el sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasa amb la tècnica del buit-nitrogen. Es dissolen els sòlids anteriors en 10 mL de metanol anhidre i es torna a desgasar. Finalment s'addicionen 92 mg (0.57 mmol, 1.2 eq.) d'acetat de 4-vinilestirè en 2 mL de metanol anhidre. Es deixa reaccionar 8 hores, s'evapora el dissolvent i s'obtenen 338 mg d'un sòlid fosc. Aquest cru es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla hexà:èter dietílic 80:20 com eluent i s'obtenen 72 mg d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **51**, amb un rendiment del 24 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 2.32 (s, 3 H, CH₃), 7.07 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, C(6)H), 7.19 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H, CH=CH), 7.58 (m, 6 H, C(6)H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 21.2, 122.0, 126.5, 127.2 (t, *J* = 7 Hz), 127.3, 127.6 (t, *J* = 24 Hz), 127.8, 130.4, 134.4, 140.9, 150.6, 169.4. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -81.2, -111.1, -121.6, -122.3, -123.1, -126.5. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+Na]⁺, 679.0536; **[exp.]:** [M+Na]⁺, 679.0530. **IR (KBr, cm⁻¹):** 1760, 1372, 1301, 1230, 1201, 1150, 1115, 849, 658, 561. **Mp (uncorrected):** 114-115 °C.

Síntesi del derivat estilbènic bromat i altament fluorat **52**

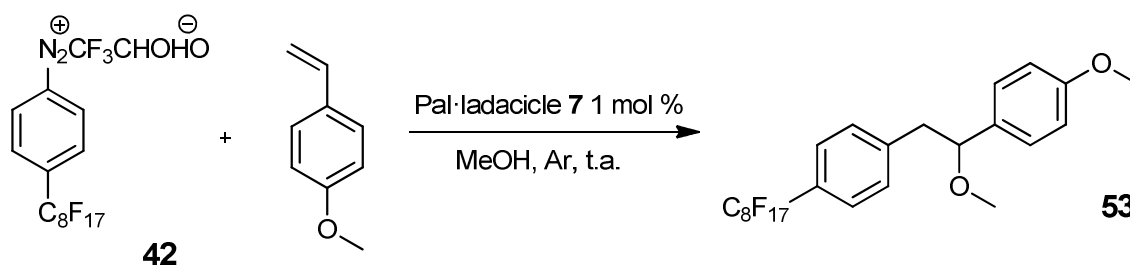


En un matràs tipus schlenk de 50 mL es pesen 100 mg (0.16 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42**, 0.4 mg (0.002 mmol, 0.01 eq.) d'acetat de pal·ladi i 35 mg (0.19 mmol, 1.2 eq.) de 4-bromoestirè. El sistema es proveeix d'agitació magnètica, es desgasa amb argó i es dissolen els sòlids en 3 mL de MeOH anhidre. Es deixa reaccionar 2 hores, s'evapora el dissolvent i es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant hexà com eluent. En evaporar el dissolvent s'obtenen 91 mg d'un sòlid blanc, que s'identifica com el producte d'acoblament **52**, amb un rendiment del 85 %.

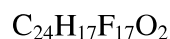


677.19 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 7.11 (d, *J* = 16.8 Hz, 1 H, CH=CH), 7.15 (d, *J* = 16.8 Hz, 1 H, CH=CH), 7.40 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, C(6)H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, C(6)H), 7.57 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, C(6)H), 7.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, C(6)H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 122.2, 126.6, 127.3 (t, *J* = 7 Hz), 127.7, 127.8 (t, *J* = 25 Hz), 128.2, 130.2, 131.9, 135.5, 140.6. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -81.3, -111.1, -121.6, -121.7, -122.3, -126.5. **E.A. (%) Found:** C, 39.07; H, 1.29. **C₂₂H₁₀BrF₁₇ requires:** C, 39.02; H, 1.49. **IR (KBr, cm⁻¹):** 1371, 1300, 1249, 1199, 1145, 1114, 944, 839, 657.

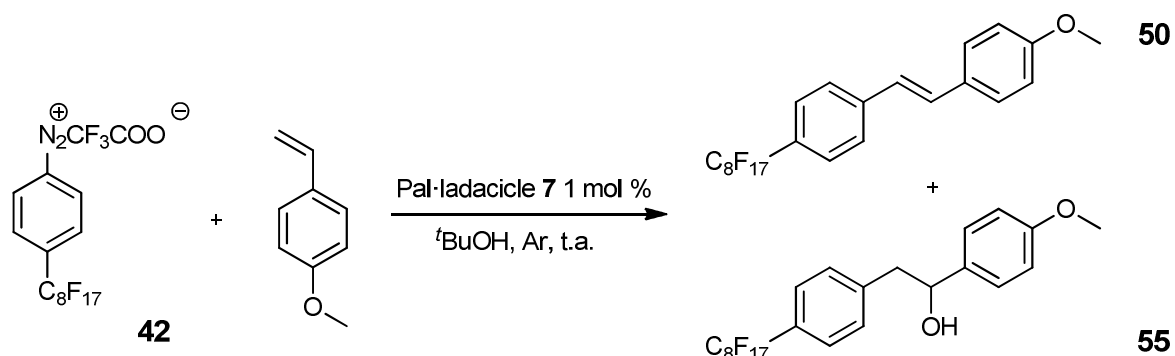
Síntesi del producte d'addició de metanol a **50 53**

En un matràs tipus schlenk de 25 mL es dissolen 200 mg (0.31 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 7 mL de metanol. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasca amb argó. S'addiciona una mescla de 50 mg (0.05 mL, 0.38 mmol, 1.2 eq.) de 4-vinilanisole i 2 mg (0.003 mmol, 0.01 eq.) del pal·ladacicle **7**. El cru es deixa reaccionar 15 min i s'atura la reacció filtrant sobre Celite i rentant aquesta amb abundant MTBE (100 mL). S'extreu amb aigua la possible sal de diazoni restant, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el MTBE. El semi-sòlid resultant es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla d'hexà:èter dietílic 95:5 com eluent obtenint-se 125 mg d'un sòlid lleugerament groc que s'identifica com el producte d'addició **53**, amb un rendiment del 60 %.



660.36 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 2.93 (m, 1 H, CH₂), 3.1-3.2 (m, 4 H, CH₂, C(6)OCH₃), 3.81 (s, 3 H), 4.29 (m, 1 H, CH), 6.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.12 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.22 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, C(6)H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 44.5, 55.2, 56.5, 84.0, 113.8, 126.5 (t, *J* = 7 Hz), 126.7 (t, *J* = 24 Hz), 127.9, 129.7, 133.0, 143.0, 159.2. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -81.3, -110.9, -121.7, -122.4, -123.2, -126.5. **E.A. (%) Found:** C, 43.62; H, 2.59. **C₂₄H₁₇F₁₇O₂ requires:** C, 43.65; H, 2.59. **IR (KBr, cm⁻¹):** 2942, 2917, 2845, 1738, 1615, 1513, 1372, 1301, 1201, 1150, 1101, 1034, 941, 834, 823, 660, 565, 530. **Mp (uncorrected):** 76-77 °C.

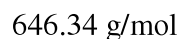
Síntesi del producte d'addició d'aigua a **50** **55**

En un matràs tipus schlenk de 100 mL es dissolen 1500 mg (2.4 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 30 mL de *tert*-butanol. El sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasca amb argó. S'addiciona una mescla de 0.4 mL (2.8 mmol, 1.2 eq.) de 4-vinilanisole i 14 mg (0.03 mmol, 0.01 eq.) del pal-ladacicle **7** dissolt en 1 mL de *tert*-butanol. Es deixa reaccionar 1 hora i s'atura la reacció afegint 100 mL d'hexà i 50 mL d'aigua. S'extreu la fase orgànica i es neteja amb 50 mL d'aigua, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obtenen 1539 mg d'un sòlid marró que es purifica mitjançant una cromatografia flash usant una mescla hexà:èter dietílic 95:5 com eluent.

S'obtenen 2 fraccions, la primera constituïda per 425 mg d'un sòlid lleugerament fosc i la segona per 963 mg. d'un oli negre molt retingut a la fase estacionària.

Es dissol el sòlid de la fracció 1 en hexà i es filtra amb una pipeta Pasteur i cotó, s'evapora l'hexà i s'obté un sòlid blanc que s'identifica com el producte d'acoblament **50**, amb un rendiment del 30 %.

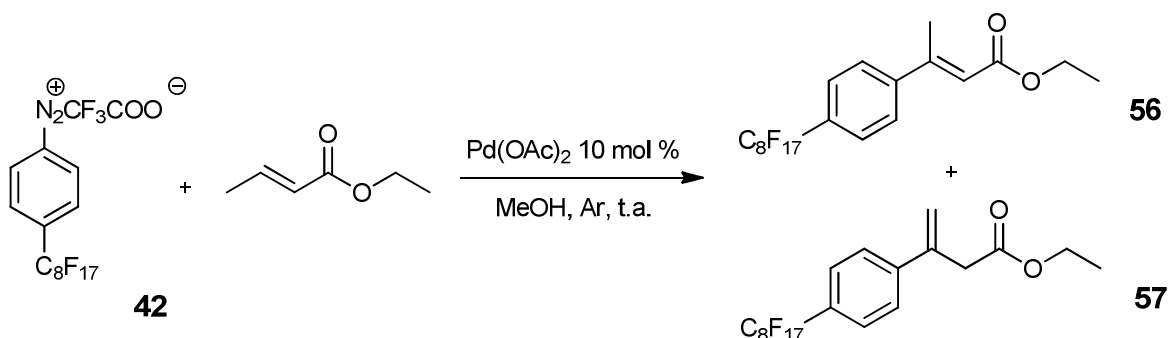
L'oli negre de la fracció 2 es torna a purificar mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla hexà:diclorometà 8:2 com eluent. La polaritat de la mescla es va incrementant a mesura que elueix dissolvent, primer fins a 7:3, després 1:1 i finalment diclorometà sol. La primera fracció correspon a un quitrà no identificable, mentre que la segona a un sòlid groc. Aquest sòlid es purifica dissolvent les impureses en hexà i filtrant-lo, obtenint-se 687 mg d'un sòlid lleugerament groc que s'identifica com el producte d'addició d'aigua a **50**, **55** amb un rendiment químic del 45 %.



^1H -RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.86 (s, 1 H), 3.02 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 4.88 (m, 1 H), 6.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.24 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H), 7.29 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H), 7.50 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H). **^{13}C -RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 45.5, 55.3, 74.7, 113.9, 126.8 (t, $J = 7$ Hz), 127.1, 129.8, 135.6, 142.7, 159.3. **^{19}F -RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -81.2, -

110.9, -122.3, -123.1, -123.2, -126.5. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+Na]⁺, 669.0698; **[exp.]:** [M+Na]⁺, 669.0687. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3407, 2921, 1614, 1517, 1372, 1300, 1203, 1150, 1103, 1048, 944, 835, 645. **Mp (uncorrected):** 95-104 °C.

Síntesi dels alquens trisubstituïts altament fluorat **56** i **57**



En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL es dissolen 200 mg (0.31 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 8 mL de MeOH, el sistema es proveeix d'agitació magnètica i es desgasifica amb argó. S'addiciona una mescla de 126 mg (0.14 mL, 1.25 mmol, 4 eq.) de *trans* crotonat d'etil i 7.1 mg (0.03 mmol, 0.1 eq.) d'acetat de pal·ladi en 1 mL de MeOH. El cru es deixa reaccionar 2 hores i s'atura la reacció evaporant-ne el dissolvent. El sòlid resultant es purifica mitjançant una cromatografia flash usant una mescla hexà:èter dietílic (95:5) com eluent, obtenint-se 13 mg d'un líquid lleugerament blau que s'identifica com el producte **57** i 67 mg d'un líquid transparent (que cristal·litza) que s'identifica com el producte d'acoblament **56**, amb uns rendiments del 7 i el 35 % respectivament.

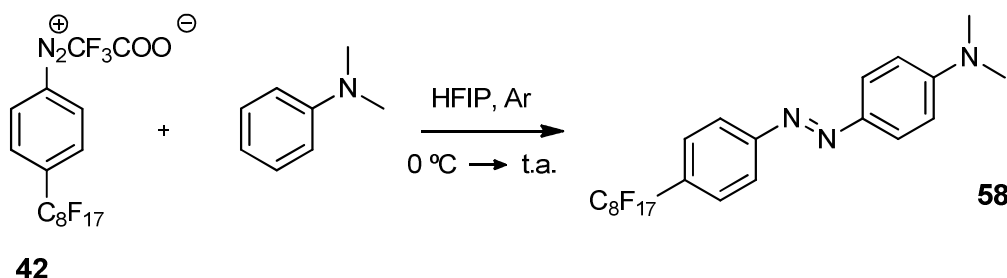


608.29 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 2.58 (s, 3 H), 4.23 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.17 (s, 1 H), 7.59 (s, 4 H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 14.3, 17.9, 60.1, 119.1, 126.5, 127.1 (t, *J* = 7 Hz), 129.2 (t, *J* = 25 Hz), 146.0, 153.6, 166.4. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -80.8, -110.8, -121.3, -121.8, -122.7, -126.1. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+Na]⁺, 631.0536; **[exp.]:** [M+Na]⁺, 631.0530. **IR (KBr, cm⁻¹):** 2989, 1706, 1634, 1370, 1244, 1200, 1147, 1115, 1046, 946, 844, 660, 562. **Mp (uncorrected):** 35-42 °C. **57** descompon molt ràpidament i no ha estat possible caracteritzar-lo totalment.

Capítol 3. Colorants azoics hidrofòbics altament fluorats

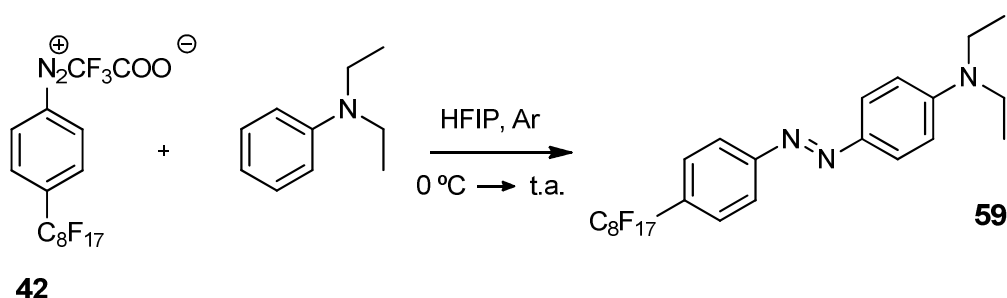
Síntesi del colorant azoic altament fluorat **58**



En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL es dissolen 500 mg (0.79 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 10 mL de HFIP, es desgasca el matràs, es punxa un globus d'argó, es protegeix de la llum i es submergeix en un bany de gel-salmona. Quan la dissolució ha assolit la temperatura desitjada s'addicionen 0.2 mL (1.57 mmol, 2 eq.) de *N,N*-dimetilanilina acabada de destil·lar a pressió reduïda (80 °C, 22 mmHg). La dissolució adquireix un color vermell molt intens i es deixa evolucionar fins a t.a. Al cap d'1 hora es decanta el cru sobre 300 mL de MTBE i s'extreu amb 3 x 100 mL d'aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid taronja que en resulta es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla hexà:acetat d'etil (4:1) com a fase mòbil, obtenint-se 468 mg d'un sòlid amb un intens color taronja que s'identifica com el colorant **58**, amb un rendiment química del 93 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_{17}\text{N}_3$ 643.34 g/mol

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm): 3.15 (s, 6 H, CH_3), 6.84 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.69 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.97 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H), 7.99 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, C(6)H). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz) δ (ppm):** 40.1, 111.5, 122.1, 125.6, 127.7, 128.5, 143.3, 153.2, 155.3. **$^{19}\text{F-RMN}$ (CDCl_3 , 262.5 MHz) δ (ppm):** -80.04, -81.22, -110.9, -121.7, -122.3, -123.2, -126.6. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 644.0989; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 644.0974. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3600 (w), 2923, 1608, 1523, 1247, 1199, 1146, 944, 816. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 429 nm ($\epsilon = 2.57 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). **Mp (uncorrected):** 138-139.5 °C.

Síntesi del colorant azoic altament fluorat **59**

En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL es dissolen 150 mg (0.24 mmol, 1 eq.) de la sal de diazoni **42** en 3 mL de HFIP, es desgasa el matràs, es punxa un globus d'argó, es protegeix de la llum i es submergeix en un bany de gel-salmona. Quan la dissolució ha assolit la temperatura desitjada s'addicionen 0.1 mL (0.47 mmol, 2 eq.) de *N,N*-dietilanilina acabada de destil·lar a pressió reduïda (119 °C, 22 mmHg). La dissolució adquireix un color vermell molt intens i es deixa evolucionar fins a t.a. Al cap d'1 hora es decanta el cru sobre 100 mL de MTBE i s'extreu amb 3 x 30 mL d'aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid taronja que en resulta es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla hexà:MTBE (95:5) com a fase mòbil, obtenint-se 156 mg d'un sòlid amb un intens color taronja que s'identifica com el colorant **59**, amb un rendiment química del 99 %.

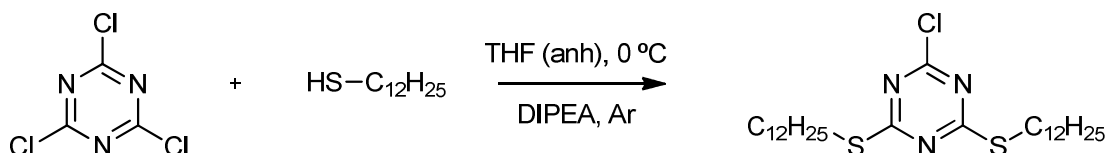


671.39 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 3.47 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 6.74 (d, *J* = 9.3 Hz, 2 H, C(6)H), 7.68 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, C(6)H), 7.90 (m, 4 H, C(6)H). **¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 90 MHz) δ (ppm):** 12.6, 44.8, 110.9, 122.1, 125.9, 127.7 (t, *J* = 6 Hz), 128.3 (t, *J* = 24 Hz), 143.1, 150.8, 155.5. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 235 MHz) δ (ppm):** -80.04, -81.22, -110.9, -121.7, -122.3, -123.1, -126.6. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+H]⁺, 672.1302; **[exp.]:** [M+H]⁺, 672.1309. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3449 (w), 2979, 1604, 1519, 1299, 1217, 1143, 956, 819. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}:** 445 nm (*ε* = 2.37 · 10⁴ L · mol⁻¹ · cm⁻¹). **Mp (uncorrected):** 99-101 °C.

Capítol 4. Colorants i pigments hidrofòbics basats en antraquinona. Aplicació en teixit de cotó

Síntesi del derivat monoclorat i hidrocarbonat de l'1,3,5-triclorotriazina **61**

**61**

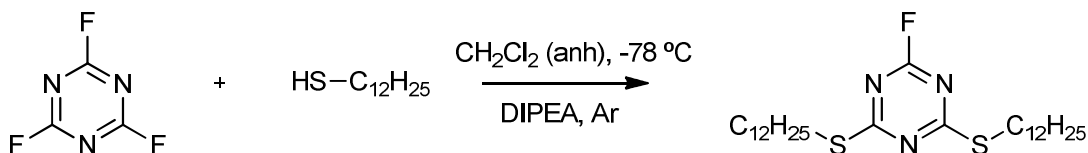
En un matràs de fons rodó tipus schlenk es pesen 1000 mg (5.42 mmol, 1 eq.) de clorur de cianuril i es desgasca fent tres cicles buit/nitrogen. Es dissolent en 50 mL de THF (anh), s'afegeixen 2.8 mL (16.07 mmol, 3 eq.) de DIPEA i es refreda en un bany de gel-salmona. Assolida una temperatura d'entre 1 i 2 °C s'addiciona gota a gota una dissolució formada per 2.2 mL (9.17 mmol, 1.7 eq.) d'1-dodecantiol en 40 mL de THF (anh) i es deixa reaccionar durant 150 min. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent tot obtenint-se un semisòlid blanc que es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla hexà:acetat d'etil 98:2 com eluent (la sal d'amoni no es dissol en l'eluent). Es recuperen 2318 mg d'un oli transparent que s'identifica com el producte **61**, amb un rendiment del 83 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).



516.29 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6 H, CH₃), 1.26 (m, 32 H, -CH₂-_n), 1.40 (m, 4 H, SCH₂CH₂CH₂), 1.72 (p, J = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂CH₂), 3.12 (t, J = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂CH₂). ¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm): 14.0, 22.6, 28.7, 29.0, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.7, 31.9, 167.9, 183.0.

Síntesi del derivat monoclorat i hidrocarbonat de l'1,3,5-trifluorotriazina **64**

**64**

En un matràs de fons rodó tipus schlenk de 50 mL proveït d'agitació magnètica s'afegeixen 64 μL (0.74 mmol, 1 eq.) de fluorur de cianuril i es desgasca fent tres cicles buit/nitrogen.

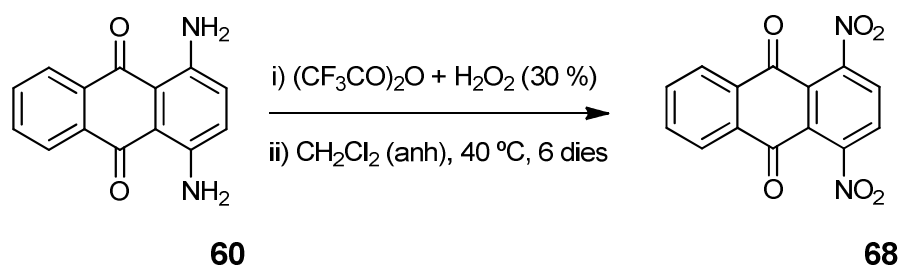
S'addicionen 1.5 mL (8.61 mmol, 12 eq.) de DIPEA, es dissol el conjunt en 20 mL de CH_2Cl_2 (anh) i es refreda a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ en un bany d'acetona- N_2 líquid. Un cop assolida la temperatura desitjada s'hi addiciona, sota atmosfera inerta i lentament, una dissolució de 0.3 mL (1.3 mmol, 1.8 eq.) d'1H,1H,2H,2H-perfluorodecantiol en 16 mL de CH_2Cl_2 (anh) a través d'una cànula. Es manté el cru de reacció per sota dels $-70\text{ }^\circ\text{C}$ durant els 45 minuts que dura l'addició i, transcorregut aquest temps, s'evapora el dissolvent tot obtenint-se un oli clar. Aquest oli es redissol en 20 mL d'hexà i s'extreu amb 2 x 10 mL d'acetonitril i es descarten les fraccions d'acetonitril. S'evapora l'hexà obtenint-se 255 mg d'un oli transparent que s'identifica com el producte monofluorat (disubstituït) **64**, amb un rendiment del 76 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador ($-30\text{ }^\circ\text{C}$).



499.83 g/mol

^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_3), 1.26 (m, 32 H, $-\text{CH}_2-\text{n}$), 1.43 (p, $J = 7.2$ Hz, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (p, $J = 7.2$ Hz, 4 H, SCH_2CH_2), 3.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 4 H, SCH_2CH_2). **^{19}F -RMN (CDCl_3 , 235 MHz) δ (ppm):** -41.7.

Síntesi de l'1,4-dinitroantraquinona **68**



En un matràs de fons rodó d'1L es dipositen 80 mL (0.57 mol) d'anhídrid trifluoroacètic i s'addicionen, molt lentament i en petites porcions, 20 mL (0.65 mol) de H_2O_2 (30 %). Al cap de 15 minuts d'addició es decanten sobre la mescla 800 mL d'una dissolució en CH_2Cl_2 (anh) de 2000 mg (8.39 mmol, limitant) d'1,4-diaminoantraquinona, es connecta un refrigerant, es protegeix de l'aigua amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar 6 dies a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Transcorregut aquest temps el color del cru ha virat de marró fosc a groc clar i s'evapora el dissolvent usant un rotavapor (25-50 mmHg) fins que el volum roman constant. Es filtra el cru i s'asseca a consciència el sòlid precipitat sota l'efecte del buit, tot obtenint-se 3042 mg d'un sòlid groc pàl·lid que s'identifica com el producte **68**, amb un rendiment del 62 %.

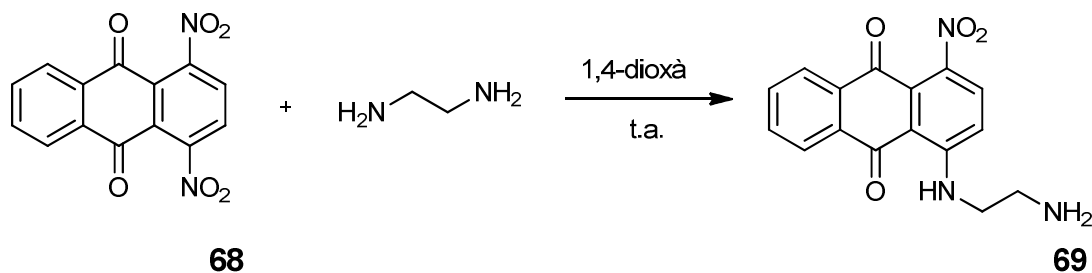


298.21 g/mol

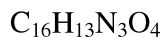
^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 360 MHz) δ (ppm): 7.96 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 2 H,

C_{6,7}(14)H), 8.13 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 2 H, C_{5,8}(14)H), 8.48 (s, 2 H, C_{2,3}(14)H). ¹³C-RMN (DMSO-d₆, 90 MHz) δ (ppm): 126.2, 127.3, 129.7, 132.9, 135.6, 149.0, 179.0.

Síntesi de l'amina **69**

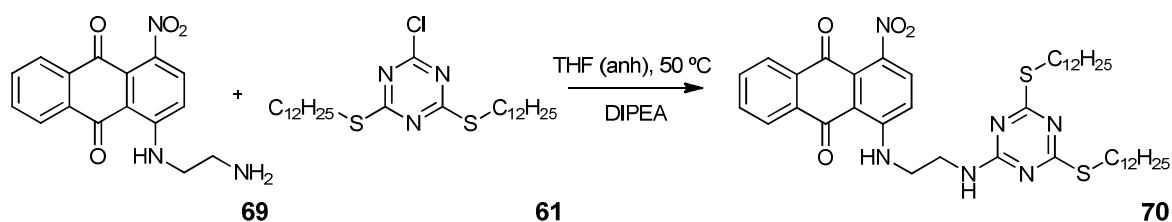


En un matràs de fons rodó de 25 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.33 mmol, 1 eq.) d'1,4-dinitroantraquinona, es dissolen en 4 mL d'1,4-dioxà, s'addicionen 135 μ L (2 mmol, 6 eq.) d'etilendiamina, es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar durant 5 hores. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent sense escalfar, obtenint-se un sòlid vermell que es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla CHCl₃:MeOH 95:5 com eluent. Quan s'introdueix el producte a la coloma és important fer-ho decant el líquid per separar-lo dels quitrans formats durant la reacció. De la cromatografia es recuperen 86 mg d'un sòlid vermell que s'identifica com el producte **69**, amb un rendiment químic del 83 %.

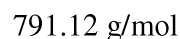


311.29 g/mol

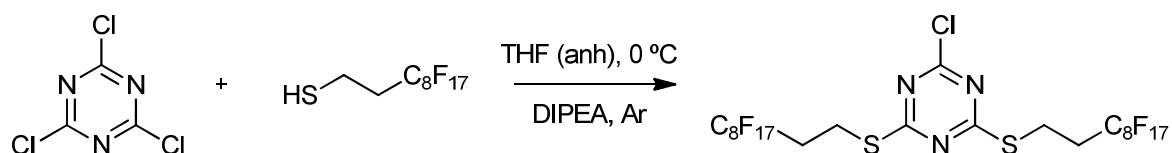
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 1.48 (w s, 2 H, NH₂), 3.12 (t, $J = 5.5$ Hz, 2 H, CH₂NH₂), 3.43 (q, $J = 5.5$ Hz, 2 H, CH₂NH), 7.02 (d, $J = 9.6$ Hz, 1 H, C₃(14)H), 7.56 (d, $J = 9.6$ Hz, 1 H, C₂(14)H), 7.76 (m, 2 H, C_{5,8}(14)H), 8.13 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, C₆(14)H), 8.23 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, C₇(14)H), 10.24 (w s, 1 H, NH). ¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm): 40.7, 45.7, 112.0, 116.5, 126.8, 126.9, 128.2, 129.9, 132.7, 133.7, 133.8, 134.5, 139.2, 152.5, 181.5, 184.8. IR (ATR, cm⁻¹): 1677, 1581, 1540, 1419, 1369, 1319, 1282, 1161, 1008, 881, 856, 808, 800, 727, 711, 628. UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 492 nm ($\epsilon = 1917$ M⁻¹·cm⁻¹).

Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat **70**

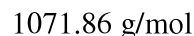
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 400 mg (1.28 mmol, 1 eq.) del compost **69** i es dissolen en 45 mL de THF (anh). Seguidament es desgasa fent tres cicles buit/nitrogen, s'addicionen de forma simultània 333 μL (1.95 mmol, 1.5 eq.) de DIPEA i 996 mg (1.95 mmol, 1.5 eq.) del compost **61** dissolt en 2 mL de THF (anh), s'escalfa a 50 °C i es deixa reaccionar 16 hores. Passat aquest temps s'evapora el dissolvent i es purifica el sòlid vermell resultant mitjançant una cromatografia *flash* usant CHCl_3 com eluent. Es recuperen 1001 mg d'un sòlid vermell que s'identifica com el colorant bifuncional **70**, amb un rendiment químic quantitatiu.



^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H, CH_3), 1.23 (m, 32 H, $-\text{CH}_2-$), 1.39 (m, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.66 (p, $J = 7.3$ Hz, 4 H, SCH_2CH_2), 2.99 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 3.65 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 3.71 (m, 2 H, ArNHCH_2), 6.30 (t, $J = 5.8$ Hz, 1 H, NH), 7.37 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.61 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.76 (dp, $J = 7.2$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 8.16 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2 H, $\text{C}_{5,8}(14)\text{H}$), 10.20 (w s, 1 H, NH). **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 14.1, 22.6, 28.9, 29.0, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 30.1, 30.2, 31.9, 39.4, 42.1, 112.3, 117.1, 126.7, 127.0, 128.0, 129.9, 132.8, 133.6, 133.8, 134.4, 139.6, 152.5, 162.8, 181.3, 184.8. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 813.4166; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 813.4163. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3375, 3257, 3072, 2860, 1666, 1633, 1569, 1512, 1346, 1267, 1249, 1224, 1010, 908, 871, 800, 786, 736, 727, 636. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 494 nm ($\epsilon = 5811 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

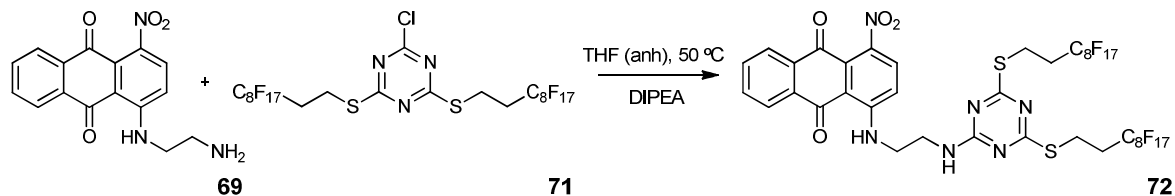
Síntesi del derivat monoclorat i altament fluorat de l'1,3,5-triclorotriazina **71****71**

En un matràs de fons rodó tipus schlenk d'1 L proveït d'agitació magnètica es pesen 4000 mg (21.6 mmol, 1 eq.) de clorur de cianuril i es desgasa fent tres cicles buit/nitrogen. Es dissol el sòlid en 300 mL de THF (anh), s'addicionen 12 mL (68.8 mmol, 3.2 eq.) de DIPEA i es refreda en un bany de gel-salmonra. Un cop assolida una temperatura d'entre 1 i 2 °C s'hi addiciona, sota atmosfera inerta i lentament, una dissolució de 10 mL (34.6 mmol, 1.6 eq.) d'1H,1H,2H,2H-perfluorodecantiol en 400 mL de THF (anh) a través d'una cànula. Es manté el cru de reacció entre 1 i 2 °C durant les 2.5 hores que dura l'addició i, transcorregut aquest temps, s'evapora el dissolvent tot obtenint-se un sòlid blanc. Aquest sòlid es redissol en 100 mL d'etanol absolut i es filtra la suspensió. La sal d'amoni precipitada es renta amb 2 x 50 mL d'etanol absolut per a dissoldre tot el compost **71**. En evaporar el dissolvent del filtrar s'obtenen 19946 mg d'un líquid viscos que s'identifica com el producte monoclorat (disubstituit) altament fluorat **71**, amb un rendiment químic del 91 %. A fi d'assegurar-ne la bona conservació s'emmagatzema en un recipient hermètic al congelador (-30 °C).

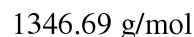
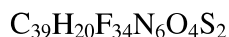


¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 2.57 (m, 4 H, SCH₂CH₂R_f), 3.72 (q, J = 6.9 Hz, 4 H, SCH₂CH₂R_f).

Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat **72**



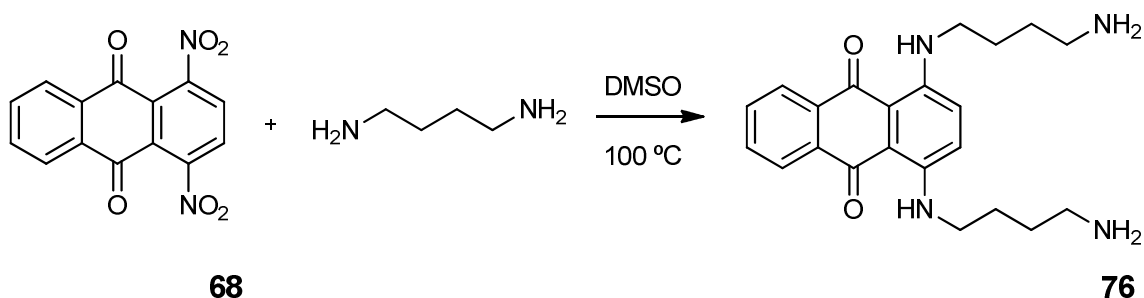
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 150 mg (0.48 mmol, 1 eq.) del compost **69** i es dissolen en 15 mL de THF (anh). Seguidament es desgasa fent tres cicles buit/nitrogen, s'addicionen de forma simultània 135 µL (0.72 mmol, 1.5 eq.) de DIPEA i 732 mg (0.72 mmol, 1.5 eq.) del compost **71** dissolt en 5 mL de THF (anh), s'escalfa a 50 °C i es deixa reaccionar 16 hores. Passat aquest temps s'atura la calefacció, i un cop a t.a., es força la precipitació del producte afegint 20 mL d'hexà al cru de reacció. Es filtra la suspensió del producte i es renta el sòlid amb 2 x 20 mL d'aigua i amb 2 x 20 mL de metanol. Es recuperen, un cop sec, 631 mg d'un sòlid rosa que s'identifica com el colorant bifuncional altament fluorat **72**, amb un rendiment químic quantitatiu.



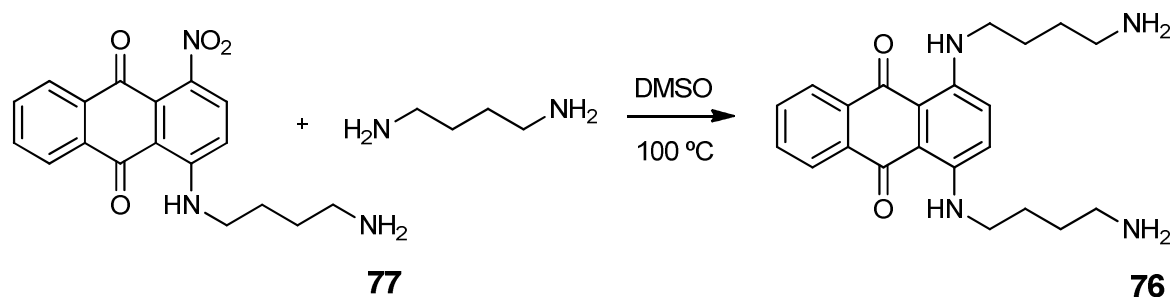
¹H-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 250 MHz) δ (ppm): 2.53 (m, 4 H, SCH₂CH₂R_f), 3.30 (m, 4 H, SCH₂CH₂R_f), 3.82 (m, 2 H, CH₂NHC(6)N), 3.64 (m, 2 H, CH₂NHAr), 7.22 (d, J = 9.5

Hz, 1 H, C₃(14)H), 7.62 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, C₂(14)H), 7.81 (p, $J = 6.4$ Hz, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.06 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, C₈(14)H), 8.17 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, C₅(14)H). ¹³C-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 60 MHz) δ (ppm): 21.5 (w), 31.6 (t, $J = 22.1$ Hz, $J = 6.1$ Hz), 39.6, 42.4, 112.9, 117.4, 127.2, 127.3, 128.9, 130.5, 132.6, 133.8, 134.8, 135.7, 139.4, 153.0, 162.8, 178.9, 180.4, 183.5, 185.7. HR ESI-MS (m/z): [calc.]: [M+Na]⁺, 1369.0337; [exp.]: [M+Na]⁺, 1369.0328. IR (ATR, cm⁻¹): 3350, 1677, 1639, 1585, 1513, 1440, 1402, 1371, 1269, 1238, 1197, 1176, 1143, 1114, 1087, 1008, 954, 850, 833, 798, 727, 707, 651. UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 488 nm ($\epsilon = 6068$ M⁻¹·cm⁻¹).

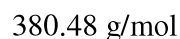
Síntesi de la diamina **76**



En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 1300 mg (4.36 mmol, 1 eq.) d'1,4-dinitroanilina **68** i es suspenen en 65 mL de DMSO. S'escalfa fins a 100 °C i, assolida aquesta temperatura, el dissol completament **68** i s'addicionen 7 mL (69.7 mmol, 8 eq.) d'1,4-diaminobutà, es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar 72 hores. Transcorregut aquest temps el cru ha virat a color blau, es decanta sobre 1000 mL de CH₂Cl₂ i s'extreu amb 2 x 500 mL d'aigua desionitzada. La fase orgànica s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i se'n evapora el dissolvent, obtenint-se un sòlid blau que es purifica mitjançant una cromatografia *flash*. La mescla eluent evoluciona a mesura que es van separant fraccions, comença formada per CHCl₃:MeOH:Et₃N 79:20:1 i, quan només roman una fracció blava fortament retinguda, s'augmenta la polaritat variant les proporcions fins a 75:20:5. Es recuperen 525 mg d'un sòlid blau que s'identifica com la diamina **76**, amb un rendiment químic del 32 %.

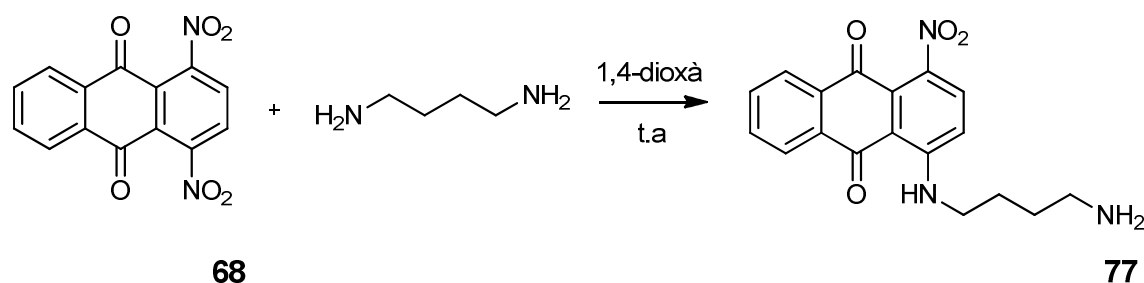


En un matràs de fons rodó de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 1000 mg (2.94 mmol, 1 eq.) de l'amina **77**, es dissolen en 150 mL de DMSO i s'escalfa la dissolució a 100 °C. Quan s'ha assolit la temperatura desitjada s'addicionen 1.8 mL (23.52 mmol, 8 eq.) i es protegeix amb una trampa de clorur de calci. Al cap de 36 hores el cru ha virat a color blau intens i s'atura la reacció decantant-lo sobre 1000 mL de CH₂Cl₂. S'extreu la fase orgànica amb 4 x 500 mL d'aigua desionitzada, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre se'n evapora el dissolvent. Es recuperen 1075 mg d'un sòlid blau que s'identifica com la diamina **76**, amb un rendiment del 96 %.



¹H-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 400 MHz) δ (ppm): 1.64 (m, 4 H, -CH₂CH₂-), 1.78 (m, 4 H, -CH₂CH₂-), 2.77 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH₂NH₂), 3.38 (q, *J* = 7.0, 4 H, ArNHCH₂), 7.17 (s, 2 H, C_{2,3}(14)H), 7.66 (dd, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.30 (dd, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{5,8}(14)H), 10.78 (t, *J* = 5.3 Hz, 2 H, NH). **¹³C-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 100 MHz) δ (ppm):** 27.0, 30.8, 41.6, 42.6, 109.7, 123.4, 125.9, 131.9, 134.4, 146.0, 182.2. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+H]⁺, 381.2285; **[exp.]:** [M+H]⁺, 381.2265. **IR (ATR, cm⁻¹):** 2923, 2852, 1643, 1606, 1569, 1554, 1519, 1467, 1460, 1390, 1257, 1162, 1145, 1099, 1049, 1014, 798, 725, 665, 651. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}:** 601 nm (ε = 7765 M⁻¹·cm⁻¹); 650 nm (ε = 8620 M⁻¹·cm⁻¹).

Síntesi de l'amina **77**



En un matràs de fons rodó de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 3000 mg (10.06 mmol, 1 eq.) d'1,4-dinitroantraquinona i es dissolen en 118 mL d'1,4-dioxà. S'addicionen 6.1

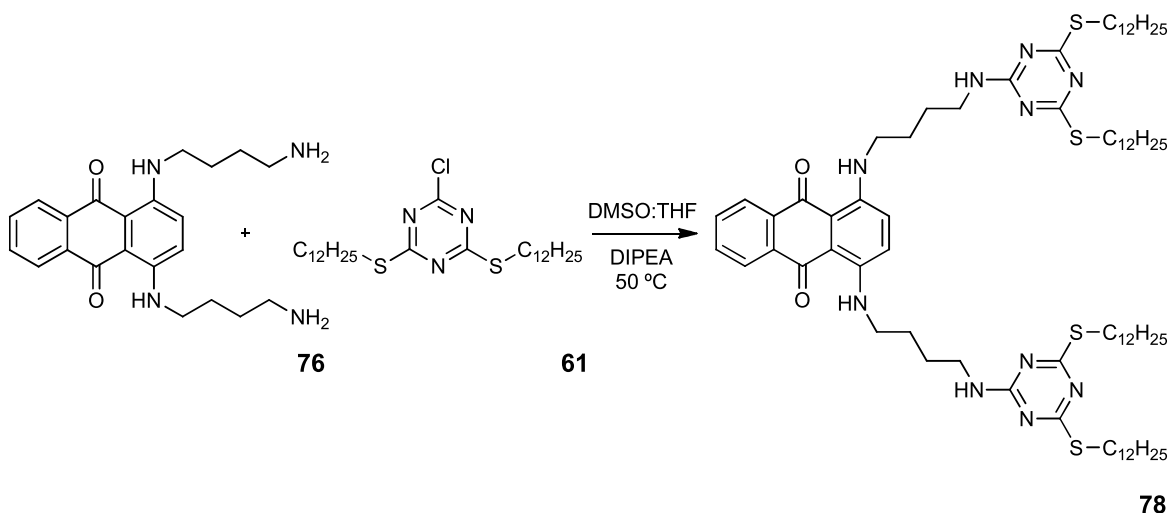
mL (60.4 mmol, 6 eq.) d'1,4-diaminobutà, es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar 16 hores. Transcorregut aquest temps s'atura la reacció decantant el cru sobre una mescla formada per 700 mL de CH_2Cl_2 i 150 de metanol i s'extreu amb 2 x 250 mL de salmorra. La fracció orgànica es decanta a fi d'eliminar els quitrans formats, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent sense escalfar-lo. El sòlid de color grana es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla CHCl_3 :MeOH 95:5 cap a 90:10 com eluent, obtenint-se 2902 mg d'un sòlid vermell que s'identifica com l'amina **77**, amb un rendiment químic del 85 %.



339.35 g/mol

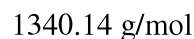
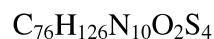
^1H -RMN (CDCl_3 :MeOH- d_4 1:1, 400 MHz) δ (ppm): 1.49 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.60 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.61 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{NH}_2$), 3.16 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{NH}$), 6.83 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.34 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.54 (m, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 7.83 (m, 1 H, $\text{C}_8(14)\text{H}$), 7.92 (m, 1 H, $\text{C}_5(14)\text{H}$). **^{13}C -RMN (CDCl_3 :MeOH- d_4 1:1, 100 MHz) δ (ppm):** 29.8, 32.5, 44.4, 46.4, 115.5, 120.6, 130.4, 130.5, 131.7, 133.8, 136.4, 137.5, 137.6, 138.4, 142.9, 156.1, 185.5, 188.4. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 340.1292; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 340.1288. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3365, 3269, 2931, 2868, 1627, 1629, 1593, 1514, 1471, 1440, 1359, 1299, 1259, 1230, 1170, 1149, 1047, 1012, 885, 867, 823, 796, 725, 698, 669, 638. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 501 nm ($\epsilon = 4464 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat **78**



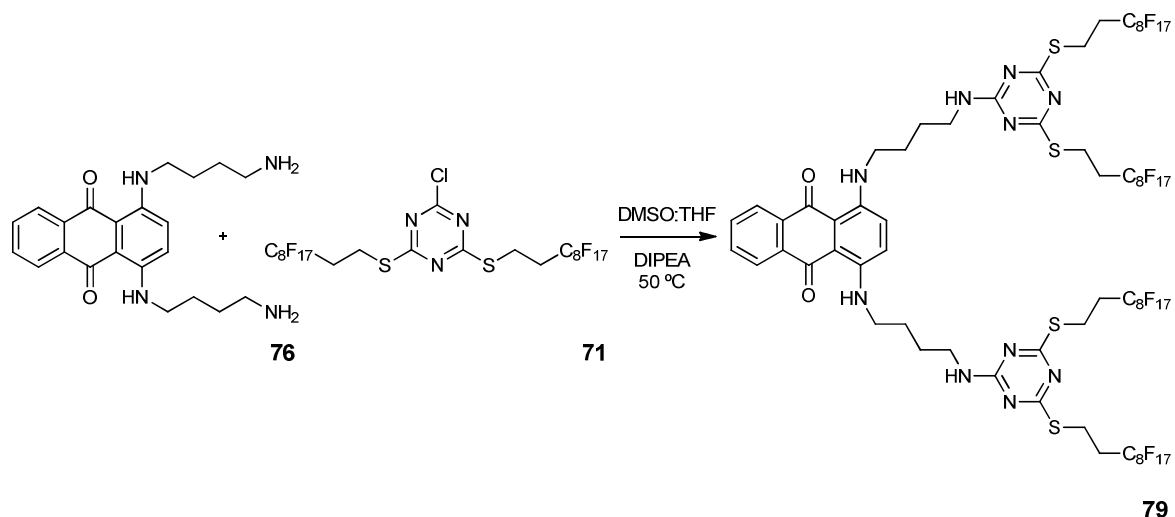
En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 100 mg (0.26 mmol, 1 eq.) del compost **76** i es dissol en 26 mL de DMSO (anh). Seguidament s'afegeixen de forma simultània 160 μL (0.93 mmol, 1.8 eq.) de DIPEA i 403 mg (0.78 mmol, 1.5 eq.)

del compost **61** dissolt en 26 mL de THF (anh), s'escalfa a 50 °C i es protegeix amb una trampa de clorur de calci. Al cap de 16 hores s'atura la reacció decantant el cru sobre 300 mL de CH₂Cl₂, s'extreu la fase orgànica amb 150 mL de salmorra i amb 2 x 150 mL d'aigua, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid blau resultant es purifica mitjançant una cromatografia flash usant una mescla CH₂Cl₂:MeOH 98:2, resultant en 250 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el producte **78**, amb un rendiment químic del 72 %.



¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 12 H, CH₃), 1.25 (m, 64 H, -CH₂-_n), 1.39 (m, 8 H, SCH₂CH₂CH₂), 1.67 (m, 8 H, SCH₂CH₂), 1.81 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-), 3.03 (m, 8 H, SCH₂CH₂), 3.44 (m, 4 H, CH₂NHAr), 3.50 (m, 4 H, CH₂NHC(6)N), 5.40 (t, *J* = 5.7 Hz, 2 H, NHC(6)N), 7.20 (s, 2 H, C_{2,3}(14)H), 7.68 (dd, *J* = 6.1 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.33 (dd, *J* = 6.1 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{5,8}(14)H), 10.79 (t, *J* = 5.2 Hz, 2 H, NHAr). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) δ (ppm):** 14.1, 22.6, 26.8, 27.1, 28.8, 29.0, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.6, 30.0, 30.1, 31.9, 40.3, 42.3, 109.9, 123.4, 126.0, 132.0, 134.4, 146.0, 162.8, 179.4, 180.2, 182.4. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+Na]⁺, 1361.8840; **[exp.]:** [M+Na]⁺, 1361.8838. **IR (ATR, cm⁻¹):** 3259, 2920, 2850, 1608, 1585, 1568, 1502, 1487, 1465, 1436, 1299, 1263, 1242, 1164, 1016, 850, 796, 721. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}:** 601 nm (ε = 14034 M⁻¹·cm⁻¹); 649 nm (ε = 14083 M⁻¹·cm⁻¹).

Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat **79**



En un matràs de fons rodó de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 180 mg (0.47 mmol, 1 eq.) de la diamina **76**, es dissolen en 40 mL de DMSO (anh), es desgasifica fent tres cicles buit/nitrogen i s'addicionen de forma simultània 240 μL (1.40 mmol, 1.5 eq.) de

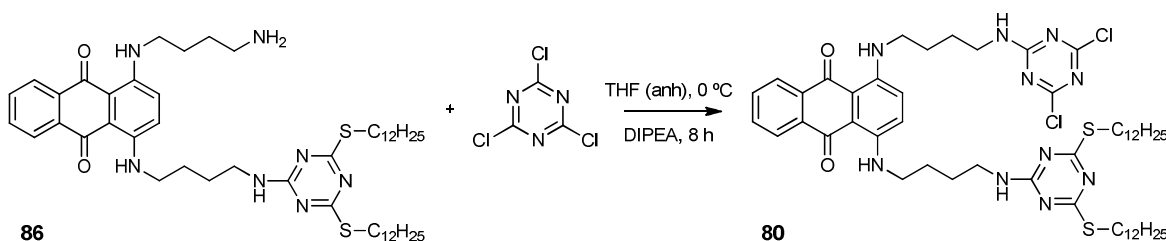
DIPEA i 1000 mg (0.93 mmol, 1 eq.) del compost **71**, dissolt en 80 mL de THF (anh). S'escalfa fins a 50 °C i es deixa reaccionar 16 hores. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent fins que el volum roman constant (s'ha eliminat la major part del THF) i es decanta el cru restant sobre 500 mL d'aigua desionitzada. Es filtra el precipitat format i es renta amb 4 x 50 mL d'aigua desionitzada. El producte **79** es separa del reactiu **71** aprofitant la diferència de flotabilitat en acetonitril: el producte **79** sura mentre que el **71** no. Per a fer-ho es suspèn el sòlid obtingut en CH₃CN dins un embut d'addició, s'agita i es descarta el líquid. Es recuperen 850 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el colorant bifuncional altament fluorat **79**, amb un rendiment del 74 %.



2451.28 g/mol

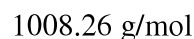
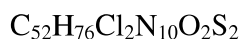
¹H-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 400 MHz) δ (ppm): 1.79 (w s, 8 H, -CH₂CH₂-), 2.52 (m, 8 H, SCH₂CH₂), 3.26 (m, 8 H, SCH₂CH₂), 3.48 (m, 8 H, CH₂NHAr, CH₂NHC(6)N), 7.28 (s, 2 H, C_{2,3}(14)H), 7.73 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.23 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 3.2 Hz, 2 H, C_{5,8}(14)H). ¹³C-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 100 MHz) δ (ppm): 21.0, 26.3, 26.4, 31.3, 40.3, 42.1, 124.7, 125.7, 132.6, 133.9, 147.5, 161.9, 177.8, 179.4, 181.7. MS (MALDI⁺) (m/z): Ditranol/NaTFA [calc.]: [M+H]⁺, 2451.1 [M+Na]⁺, 2473.1; [exp.]: [M+H]⁺, 2451.4 [M+Na]⁺, 2473.4. IR (ATR, cm⁻¹): 3239, 2929, 2856, 1676, 1573, 1523, 1473, 1432, 1409, 1367, 1332, 1294, 1234, 1197, 1143, 1114, 1087, 1020, 1001, 954, 929, 869, 848, 817, 798, 727, 705, 651, 621. UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 598 nm (ε = 12026 M⁻¹·cm⁻¹); 649 nm (ε = 12772 M⁻¹·cm⁻¹).

Síntesi del colorant reactiu polifuncional hidrocarbonat **80**



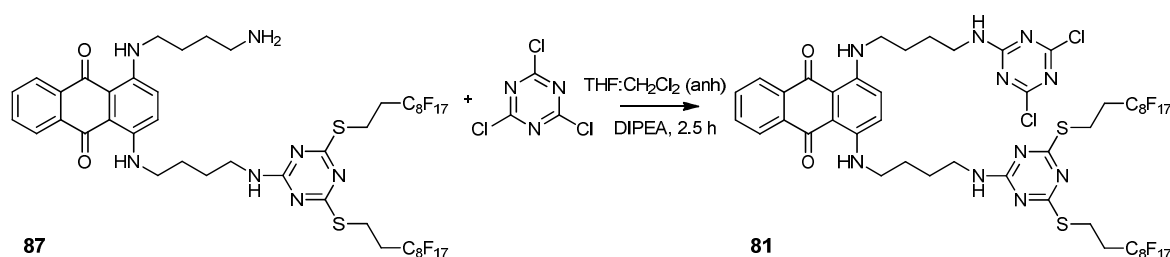
En un matràs de fons rodó de 25 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 25 mg (0.029 mmol, 1 eq.) de l'amina colorant **86**, es desgasifica fent tres cicles buit/nitrogen, es dissolen en 10 mL de THF (anh) i es refreda el conjunt en un bany de gel-salmona. Quan la temperatura és propera a 0 °C s'addiciona una dissolució de 5.3 mg (0.029 mmol, 1 eq.) de clorur de cianuril en 1 mL de THF (anh). Al cap de 2 hores s'addicionen 5 μL (0.029 mmol, 1 eq.) de DIPEA i es deixa reaccionar. Quan ja fa 1 hora que s'ha afegit la DIPEA es retira el bany refrigerant i es deixa evolucionar fins a t.a. per, al cap de 12 hores, donar la reacció per acabada. El producte format és sensible a l'aire a causa de la base present, és per això que es

filtra el cru ràpidament a través de sílice, usant CHCl_3 com eluent. S'evapora el dissolvent del cru a t.a. i es purifica el sòlid blau que en resulta mitjançant una cromatografia *flash* emprant CHCl_3 com a fase mòbil. Es recuperen 18 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el producte **80**, amb un rendiment químic del 60 %.



^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, $J = \text{Hz}$, 6 H, CH_3), 1.25 (m, 32 H, $-\text{CH}_2-\text{n}$), 1.40 (m, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 1.82 (m, 8 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.02 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 3.49 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$, CH_2NHAr), 3.58 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 5.51 (t, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{NHC}(6)\text{N}-\text{Cl}$), 6.28 (t, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{NHC}(6)\text{N}-\text{S}$), 7.20 (s, 2 H, $\text{C}_{2,3}(14)\text{H}$), 7.69 (dd, $J = 5.7 \text{ Hz}$, $J = 3.2 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 8.33 (dd, $J = 5.7 \text{ Hz}$, $J = 3.2 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_{5,8}(14)\text{H}$), 10.78 (t, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 2 H, ArNH). **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 14.1, 22.6, 26.4, 26.5, 26.6, 26.9, 28.8, 29.0, 29.3, 29.6, 30.0, 30.1, 31.9, 40.2, 41.0, 42.1, 42.3, 110.0, 110.1, 123.3, 123.4, 126.0, 126.1, 132.1, 132.1, 134.3, 134.4, 145.8, 145.9, 162.8, 165.9, 169.8, 170.9, 179.3, 180.3, 182.5, 182.6. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1029.4863, 1031.4838; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1029.4864, 1031.4855 (distribució isotòpica ^{35}Cl , ^{37}Cl). **IR (ATR, cm^{-1}):** 3265, 2952, 2920, 2850, 2324, 1666, 1593, 1554, 1517, 1467, 1436, 1404, 1357, 1319, 1290, 1259, 1234, 1203, 1166, 1112, 1082, 1055, 1016, 987, 972, 908, 891, 844, 815, 798, 729, 636. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 600 nm ($\epsilon = 13884 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); 648 nm ($\epsilon = 16143 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

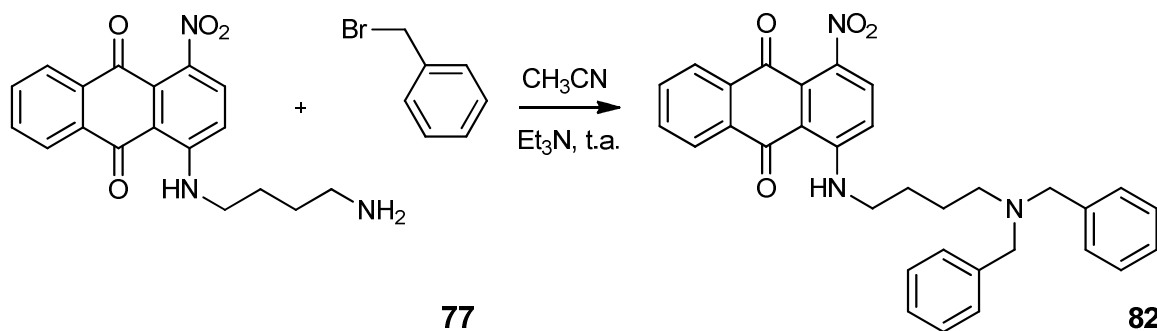
Síntesi del colorant reactiu polifuncional altament fluorat **81**



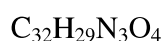
En una matràs de fons rodó tipus schlenk de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 330 mg (0.23 mmol, 1 eq.) de l'amina colorant bifuncional **87**, es desgasca fent tres cicles buit/nitrogen, es dissol en 45 mL de CH_2Cl_2 (anh) i 20 mL de THF (anh) i es torna a desgascar. Seguidament s'addicionen de forma simultània 52 mg (0.28 mmol, 1.2 eq.) de clorur de cianuril dissolts en 20 mL més de THF (anh) i 100 μL (1.06 mmol, 5 eq.) de DIPEA. Al cap de 2 hores s'addicionen 52 mg (0.28 mmol, 1.2 eq.) més de clorur de cianuril, dissolts en 5 mL de THF (anh) i es deixa reaccionar 30 minuts. Es filtra sobre gel de sílice usant CHCl_3 com eluent per eliminar la base i evitar que es degradi el producte, obtenint-se

355 mg d'un sòlid blau que s'identifica com una mescla que conté el colorant reactiu **81**. Malauradament tots els esforços per a purificar-lo van fracassar (cromatografia i recristal·lització).

Síntesi de l'amina benzílica protegida **82**

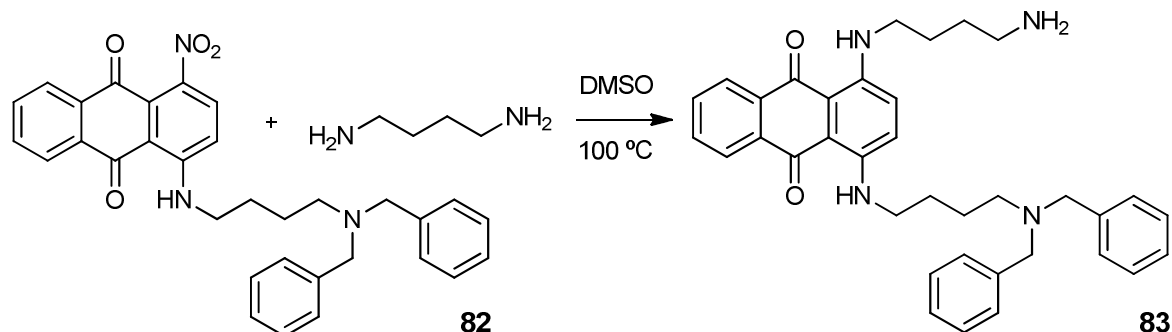


En un matràs de fons rodó d'1L proveït d'agitació magnètica es pesen 2300 mg (6.76 mmol, 1 eq.) de l'amina **77** i es dissolen en 800 mL d'acetonitril. S'addicionen de forma simultània 16.1 mL (135.5 mmol, 10 eq.) de bromur de benzil i 38 mL (270.4 mmol, 20 eq.) de TEA, es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar a t.a. durant 16 hores. Transcorregut aquest temps es decanta el cru de reacció sobre 1000 mL de CHCl_3 i s'extreu amb 2 x 500 mL d'aigua desionitzada, s'asseca la fase orgànica amb sulfat de sodi anhidre i se'n evapora el dissolvent. El sòlid vermell resultant es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant una mescla CHCl_3 :MeOH 99:1 com eluent. Es recuperen 2375 mg d'un sòlid vermell que s'identifica com el producte de protecció benzílica **82**, amb un rendiment químic del 67 %.



519.59 g/mol

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm): 1.68 (m, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.77 (m, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.49 (w s, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.15 (w s, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.57 (s, 4 H, CH_2Ph), 6.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.2-7.4 (m, 10 H, $\text{C}(6)\text{H}$), 7.52 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.76 (m, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_8(14)\text{H}$), 8.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_5(14)\text{H}$), 9.95 (w s, 1 H, NHAr). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 90 MHz) δ (ppm):** 24.2, 26.0, 42.5, 52.1, 58.5, 111.7, 116.5, 126.7, 126.9, 126.9, 128.1, 128.2, 128.8, 129.9, 132.8, 133.7, 133.7, 134.4, 139.0, 139.7, 152.4, 181.5, 184.7. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 520.2231; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 520.2227. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3263, 3062, 3028, 2945, 2860, 2787, 1670, 1629, 1593, 1577, 1529, 1515, 1494, 1452, 1404, 1361, 1323, 1296, 1263, 1228, 1164, 1149, 1130, 1058, 1049, 1012, 974, 906, 825, 798, 746, 729, 696, 673, 640. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 503 nm ($\epsilon = 6488 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

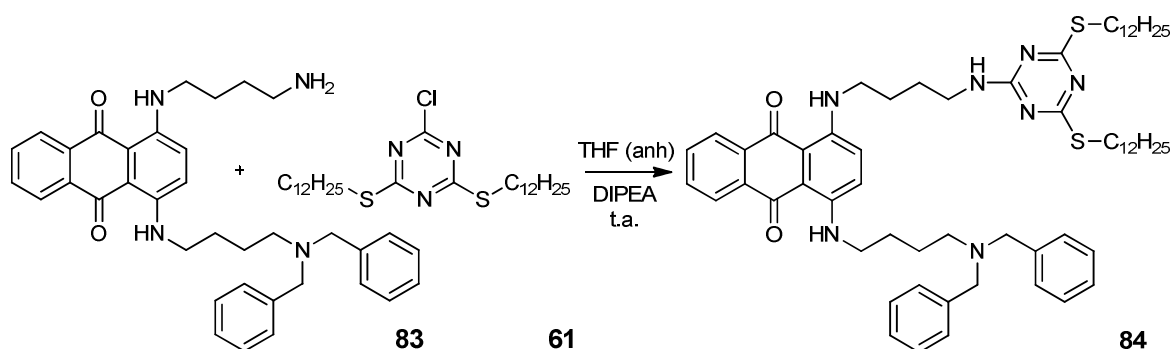
Síntesi de la diamina protegida/desprotegida **83**

En un matràs de fons rodó de 250 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 990 mg (1.91 mmol, 1 eq.) de l'amina protegida **82** i es dissolen en 150 mL de DMSO. S'escalfa la dissolució a 100 °C i, assolida aquesta temperatura, s'addicionen 1.92 mL (19.1 mmol, 10 eq.) d'1,4-diaminobutà. Transcorregudes 16 hores el cru de reacció ha virat a color blau marí, es decanta sobre 500 mL de CH₂Cl₂ i s'extreu amb 3 x 500 mL d'aigua desionitzada. La fase orgànica s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i se'n evapora el dissolvent. El sòlid blau resultant es purifica mitjançant una cromatografia flash usant una mescla CHCl₃:MeOH 98:2 cap a 90:10 com eluent. Es recuperen 895 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el producte **83**, amb un rendiment químic del 84 %.



560.73 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 400 MHz) δ (ppm): 1.63 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂N), 1.76 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂), 2.41 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂N), 2.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂), 3.16 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂N), 3.38 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂), 3.50 (w s, 4 H, CH₂Ph), 7.06 (d, *J* = 10.0 Hz, 1 H, C₃(14)H), 7.12 (m, 3 H, C₂(14)H, C(6)H), 7.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H, C(6)H), 7.26 (m, 4 H, C(6)H), 7.59 (m, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.16 (m, 1 H, C_{5/8}(14)H), 8.21 (m, 1 H, C_{5/8}(14)H). **¹³C-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 100 MHz) δ (ppm):** 27.8, 28.9, 30.2, 30.7, 43.2, 45.7, 46.0, 56.1, 62.0, 113.1, 113.5, 127.4, 128.1, 129.5, 129.8, 130.8, 132.0, 132.8, 135.8, 136.1, 138.0, 138.3, 150.0, 150.3, 185.8, 186.2. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+H]⁺, 561.3224; **[exp.]:** [M+H]⁺, 561.3223. **IR (ATR, cm⁻¹):** 3149, 2918, 2850, 2794, 1641, 1593, 1571, 1519, 1492, 1469, 1452, 1390, 1373, 1361, 1299, 1257, 1164, 1145, 1101, 1049, 1020, 972, 813, 796, 727, 698, 667, 621. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}:** 601 nm (ε = 11353 M⁻¹·cm⁻¹); 648 nm (ε = 12025 M⁻¹·cm⁻¹).

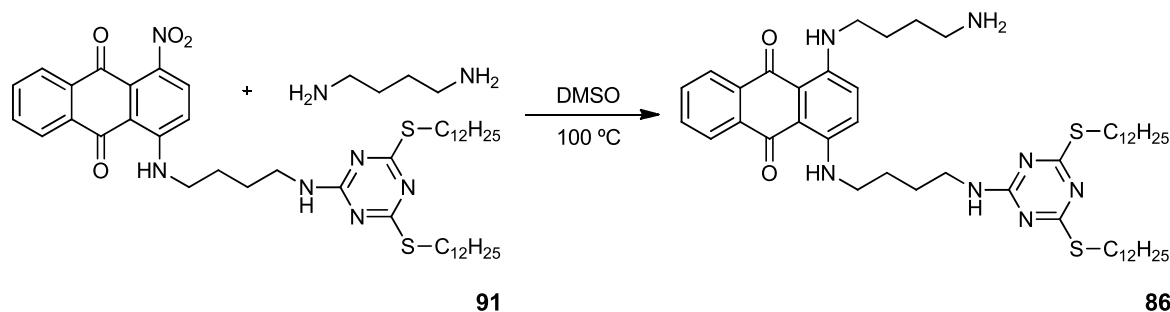
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat protegit benzilicament **84**

En un matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pensen 350 mg (0.62 mmol, 1 eq.) del compost **83**, es dissol en 40 mL de THF (anh) i s'addicionen de forma simultània 168 μ L (0.96 mmol, 1.5 eq.) de DIPEA i 490 mg (0.95 mmol, 1.5 eq.) del compost **61** dissolt en 3 mL de THF (anh). El sistema es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar a t.a. durant 16 hores. Se'n evapora el dissolvent i es purifica el sòlid blau resultant mitjançant una cromatografia flash usant CHCl_3 com eluent. Es recuperen 576 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el producte **84**, amb un rendiment químic del 89 %.



1040.56 g/mol

^1H -RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 400 MHz) δ (ppm): 0.68 (q, $J = 7.1$ Hz, 6 H, CH₃), 1.06 (m, 32 H, -CH₂-_n), 1.21 (m, 4 H, SCH₂CH₂CH₂), 1.47 (m, 4 H, SCH₂CH₂), 1.53 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NBn₂), 1.60 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NC(6)N), 2.34 (t, $J = 5.5$ Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NBn₂), 2.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 4 H, SCH₂CH₂), 3.10 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NBn₂), 3.30 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NC(6)), 3.42 (w s, 4 H, CH₂Ph), 6.97 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H, C₃(14)H), 7.0-7.1 (m, 3 H, C₂(14)H, C(6)H), 7.11 (t, $J = 7.1$ Hz, 4 H, C(6)H), 7.18 (d, $J = 7.1$ Hz, 4 H, C(6)H), 7.51 (m, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.13 (m, 2 H, C_{5,8}(14)H). **^{13}C -RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 100 MHz) δ (ppm):** 13.5, 22.2, 26.4, 26.5, 26.6, 28.4, 28.6, 28.8, 28.9, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.2, 29.2, 29.6, 29.8, 31.5, 39.8, 41.8, 41.9, 52.0, 57.9, 109.1, 109.2, 123.4, 123.8, 125.6, 126.7, 127.8, 128.7, 131.7, 131.7, 134.1, 134.1, 145.9, 146.1, 162.2, 178.8, 179.8, 181.7, 181.9. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+H]⁺, 1040.6592; **[exp.]:** [M+H]⁺, 1040.6606. **IR (ATR, cm⁻¹):** 2920, 2850, 2360, 1608, 1575, 1529, 1508, 1485, 1458, 1429, 1402, 1377, 1303, 1259, 1197, 1161, 1139, 1126, 1049, 1012, 989, 966, 852, 811, 796, 736, 721, 696, 667. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} :** 601 nm ($\epsilon = 12304 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); 649 nm ($\epsilon = 14607 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

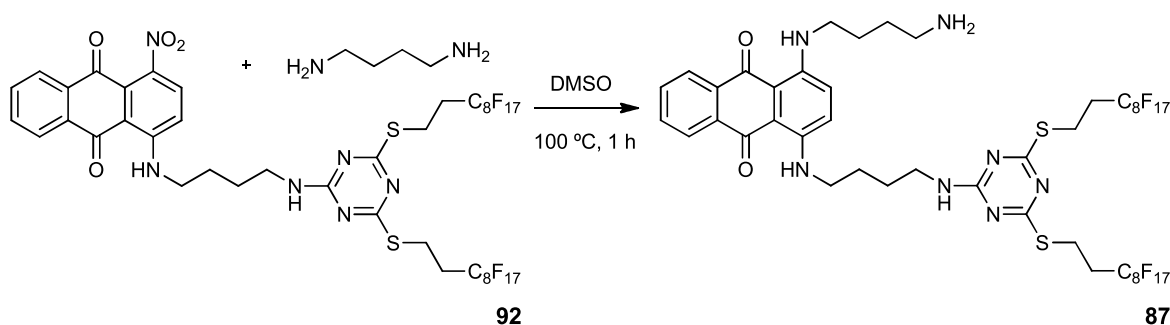
Síntesi de l'amina colorant bifuncional hidrocarbonada **86**

En un matràs de fons rodó proveït d'agitació magnètica es pesen 1160 mg (1.42 mmol, 1 eq.) del colorant bifuncional **91**, es dissolen en 175 mL de DMSO i s'escalfa a 100 °C. Quan s'ha assolit la temperatura desitjada s'afegeixen 1.4 mL (13.9 mmol, 10 eq.) d'1,4-diaminobutà i es deixa reaccionar durant 16 hores, amb una trampa de clorur de calci protegint el sistema de l'entrada d'aigua. S'atura la reacció decantant el cru sobre 1500 mL de CH₂Cl₂ i s'extreu la fase orgànica amb 3 x 900 + 100 mL d'aigua-salmona, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. El semi-sòlid blau resultant es purifica mitjançant una cromatografia *flash* usant CHCl₃ cap a CHCl₃:MeOH 90:10 com eluent. Es recuperen 696 mg d'un sòlid blau que s'identifica com el producte **86**, amb un rendiment químic del 60 %.

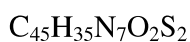


860.31 g/mol

¹H-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 400 MHz) δ (ppm): 0.68 (q, *J* = 6.7 Hz, 6 H, CH₃), 1.06 (m, 32 H, -CH₂-_n), 1.22 (m, 4 H, SCH₂CH₂CH₂), 1.50 (m, 4 H, SCH₂CH₂), 1.65 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂), 1.70 (m, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NHC(6)N), 2.85 (m, 6 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂, SCH₂CH₂), 3.33 (m, 6 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NHC(6)N, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NHC(6)N), 7.11 (s, 2 H, C_{2,3}(14)H), 7.54 (m, 2 H, C_{6,7}(14)H), 8.10 (m, 1 H, C_{5/8}(14)H), 8.13 (m, 1 H, C_{5/8}(14)H). **¹³C-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 100 MHz) δ (ppm):** 13.8, 22.5, 25.0, 26.3, 26.6, 26.7, 28.7, 28.8, 29.0, 29.1, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, 29.5, 29.8, 30.0, 31.7, 39.3, 40.1, 41.8, 42.1, 109.2, 109.5, 123.7, 124.0, 125.6, 125.9, 132.0, 132.1, 134.1, 134.3, 146.1, 146.3, 162.4, 179.0, 180.0, 182.0, 182.2. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** [M+H]⁺, 860.5653; **[exp.]:** [M+H]⁺, 860.5667. **IR (ATR, cm⁻¹):** 3419, 2954, 2918, 2871, 2848, 1573, 1546, 1517, 1496, 1463, 1394, 1353, 1311, 1274, 1257, 1240, 1176, 1164, 1137, 1109, 1074, 1016, 975, 910, 848, 817, 796, 723, 655, 632. **UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}:** 598 nm (ε = 3557 M⁻¹·cm⁻¹); 649 nm (ε = 4122 M⁻¹·cm⁻¹).

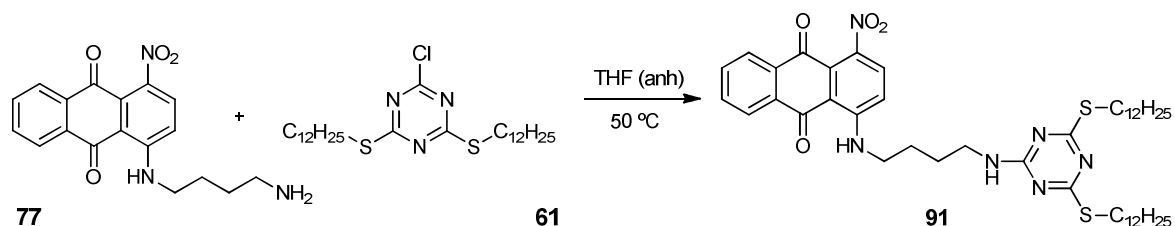
Síntesi de l'amina colorant bifuncional altament fluorada **87**

En un matràs de fons rodó de 50 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 1000 mg (0.73 mmol, 1 eq.) del producte **92**, s'addicionen 8 mL de DMSO (anh) i s'escalfen a 100 °C. Assolida aquesta temperatura **92** ja està completament dissolt, s'afegeixen 8 mL d'1,4-diaminobutà (gran excés que serveix com a reactiu i dissolvent), es protegeix el sistema amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar. Al cap d'1 hora s'atura la reacció decantant el cru de reacció sobre 800 mL de CH_2Cl_2 , s'extreu la fase orgànica amb 3 x 500 mL d'aigua, s'asseca la fase orgànica amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid fosc obtingut es redissol (parcialment) en 50 mL de metanol, es filtra i es renta el sòlid lila resultant amb 50 mL més de metanol. En evaporar el metanol s'obtenen 680 mg d'un sòlid blau que s'identifica com l'amina colorant bifuncional altament fluorada **87**, amb un rendiment del 66 %.



1415.88 g/mol

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 + HFIP-d_2 , 400 MHz) δ (ppm): 1.58 (w s, 4 H, SCH_2CH_2 , $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.76 (m, 8 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}(6)\text{N}$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, NH_2), 2.55 (m, 2 H, SCH_2CH_2), 2.85 (m, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}(6)\text{N}$), 3.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, SCH_2CH_2), 3.36 (m, 2 H, SCH_2CH_2), 3.50 (m, 4 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 7.31 (d, $J = 10.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.33 (d, $J = 10.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.74 (m, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 8.21 (m, 2 H, $\text{C}_{5,8}(14)\text{H}$). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 + HFIP-d_2 , 100 MHz) δ (ppm):** 20.9, 26.0, 26.3, 26.9, 31.6 (t, $J = 21.8$ Hz), 39.6, 40.1, 40.2, 41.8, 42.1, 76.9, 108.4, 108.6, 124.9, 125.3, 125.6, 125.7, 132.6, 132.7, 133.8, 133.9, 148.0, 162.8, 163.5, 181.3, 181.4. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1416.1824; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1416.1852. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3363, 3261, 2931, 2856, 1554, 1504, 1434, 1353, 1232, 1197, 1143, 1114, 1087, 1012, 952, 817, 804, 725, 705, 649. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 601 nm ($\epsilon = 15514 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); 649 nm ($\epsilon = 17572 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

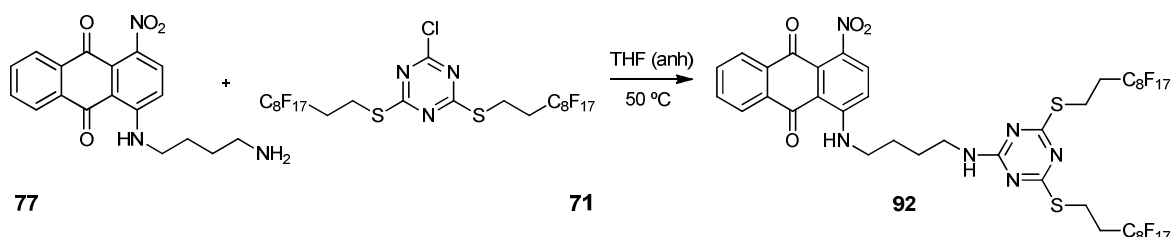
Síntesi del colorant bifuncional hidrocarbonat **91**

En una matrass de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 600 mg (1.77 mmol, 1 eq.) del compost **77**, es dissolen en 70 mL de THF (anh), s'addicionen de forma simultània 460 μ L (2.64 mmol, 1.5 eq.) de DIPEA i 1360 mg (2.63 mmol, 1.5 eq.) del derivat de triazina **61** i s'escalfa a 50 °C. Es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar durant 16 hores. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent i es purifica el sòlid vermell resultant mitjançant una cromatografia *flash* usant CHCl_3 com eluent. Es recuperen 1271 mg d'un sòlid vermell que s'identifica com el colorant bifuncional **91**, amb un rendiment químic del 88 %.

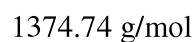


819.17 g/mol

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 1.25 (m, 32 H, $-\text{CH}_2\text{-}_n$), 1.39 (m, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.68 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 1.82 (m, 4 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 3.04 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 3.40 (q, $J = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 3.52 (q, $J = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 5.40 (t, $J = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 6.99 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.57 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.77 (m, 2 H, $\text{C}_{6,7}(14)\text{H}$), 8.14 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H, $\text{C}_8(14)\text{H}$), 8.22 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H, $\text{C}_5(14)\text{H}$). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm):** 14.0, 22.6, 25.9, 27.0, 28.8, 28.9, 29.1, 29.2, 29.2, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.9, 30.1, 31.8, 40.1, 42.6, 111.9, 116.3, 126.7, 126.9, 128.1, 129.9, 132.7, 133.6, 133.7, 134.4, 139.2, 152.2, 162.8, 179.4, 180.2, 181.4, 184.8. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 841.4479; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 841.4476. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3375, 3255, 2952, 2918, 2850, 1672, 1629, 1589, 1523, 1512, 1502, 1467, 1434, 1396, 1369, 1359, 1315, 1292, 1261, 1240, 1176, 1151, 1137, 1118, 1014, 995, 983, 889, 850, 829, 796, 719, 702, 638. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 500 nm ($\epsilon = 7100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

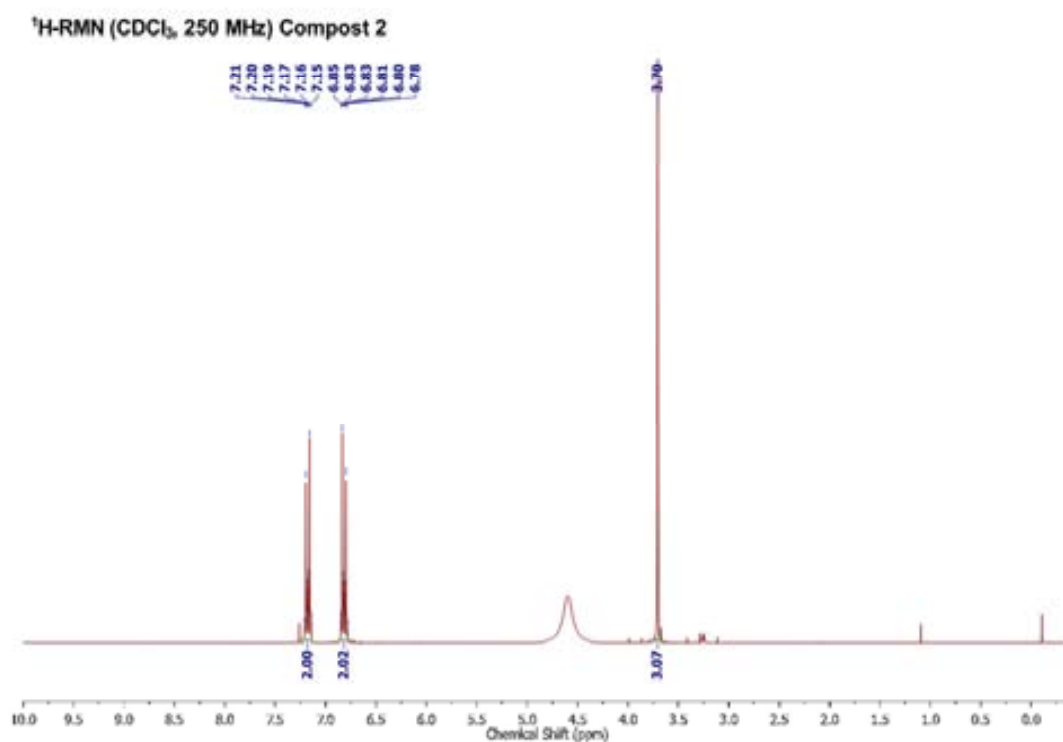
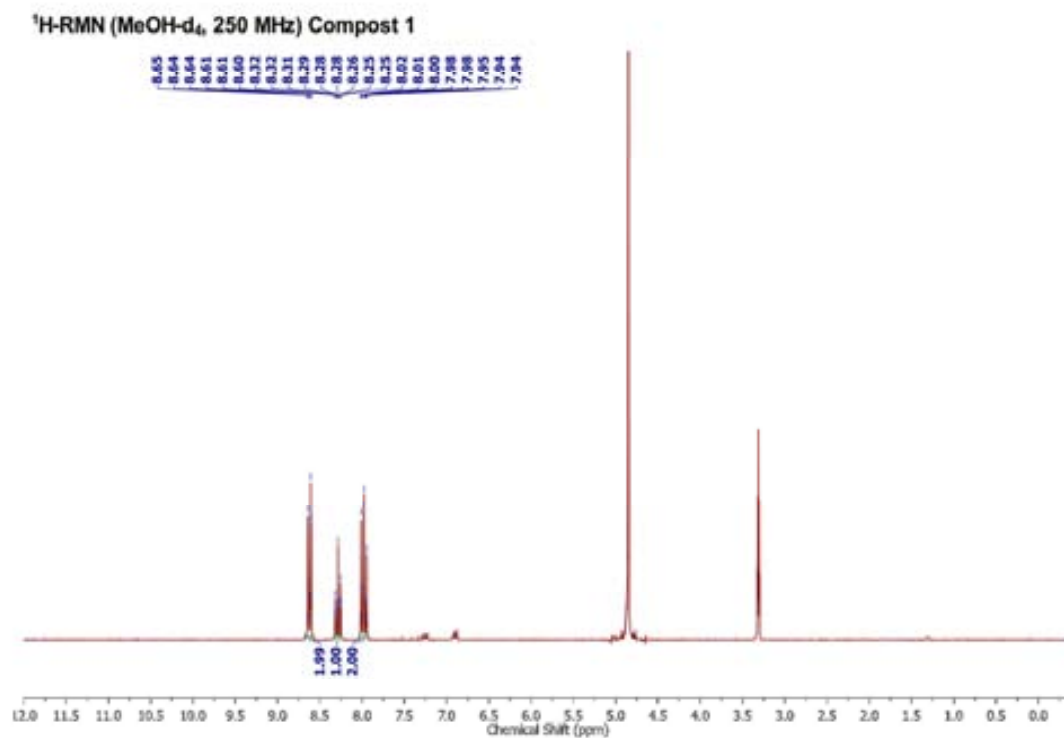
Síntesi del colorant bifuncional altament fluorat **92**

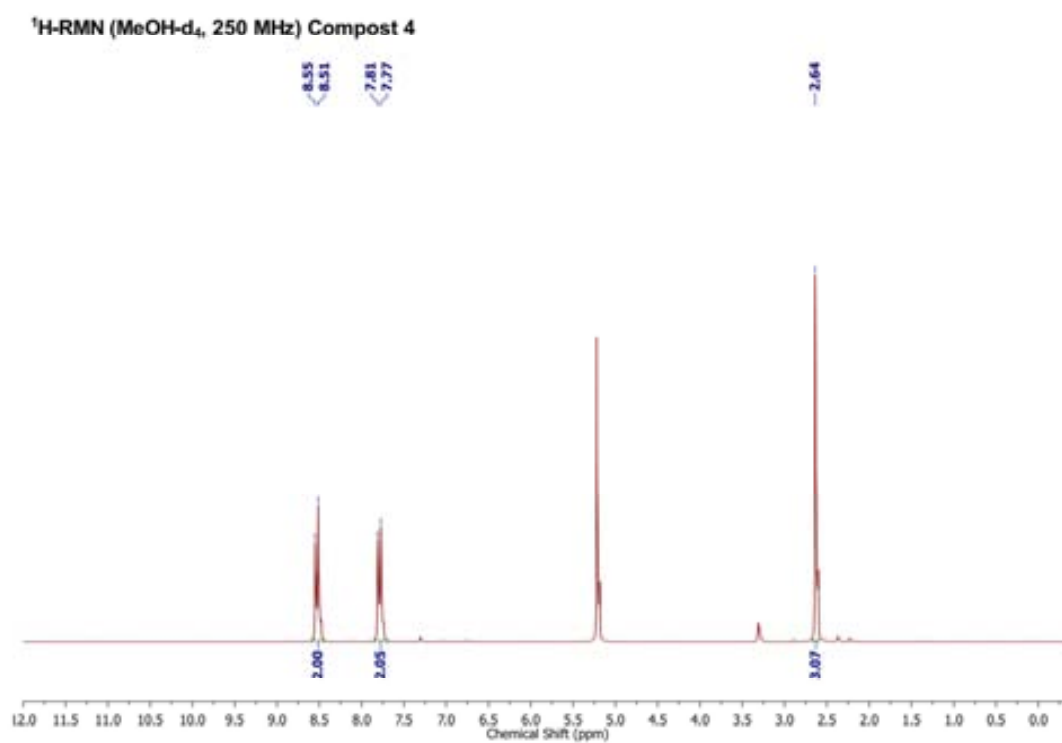
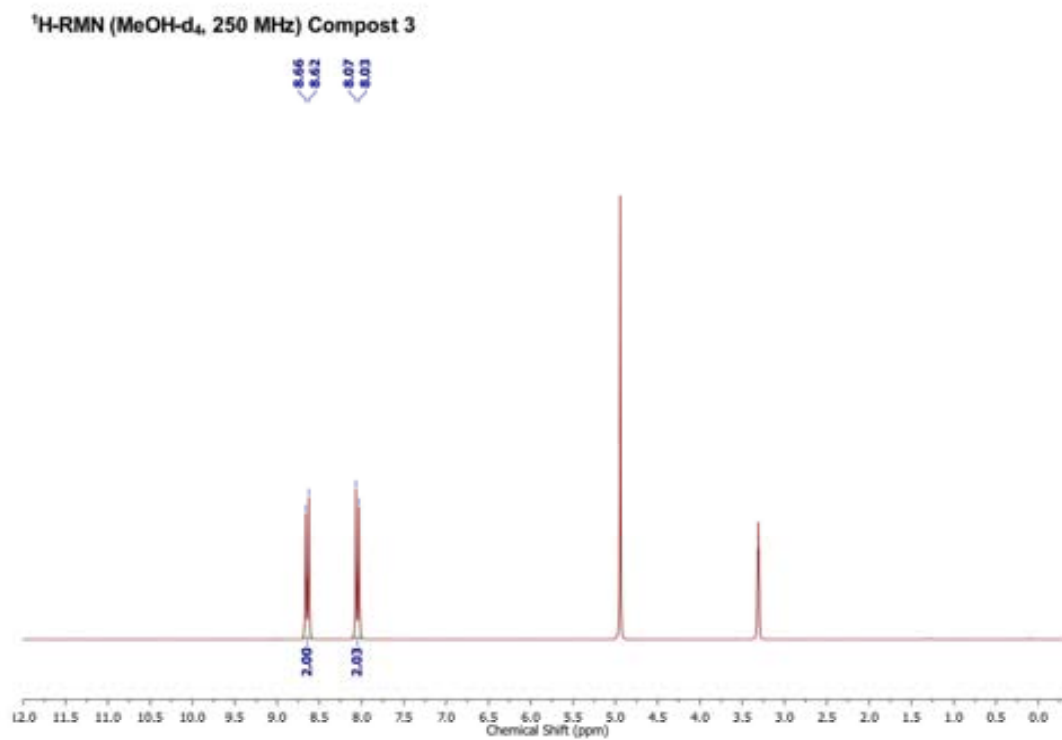
En una matràs de fons rodó de 100 mL proveït d'agitació magnètica es pesen 250 mg (0.74 mmol, 1 eq.) del compost **77**, es dissolen en 30 mL de THF (anh), s'addicionen de forma simultània 190 μL (1.11 mmol, 1.5 eq.) de DIPEA i 1185 mg (1.11 mmol, 1.5 eq.) del derivat de triazina **71** i s'escalfa a 50 °C. Es protegeix amb una trampa de clorur de calci i es deixa reaccionar durant 16 hores. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent i es purifica el sòlid vermell resultant suspenent-lo en 50 mL de CHCl_3 , filtrant-lo i rentant-lo amb 25 mL més de CHCl_3 . Es recuperen 828 mg d'un sòlid rosat que s'identifica com el colorant bifuncional **92**, amb un rendiment químic del 82 %.

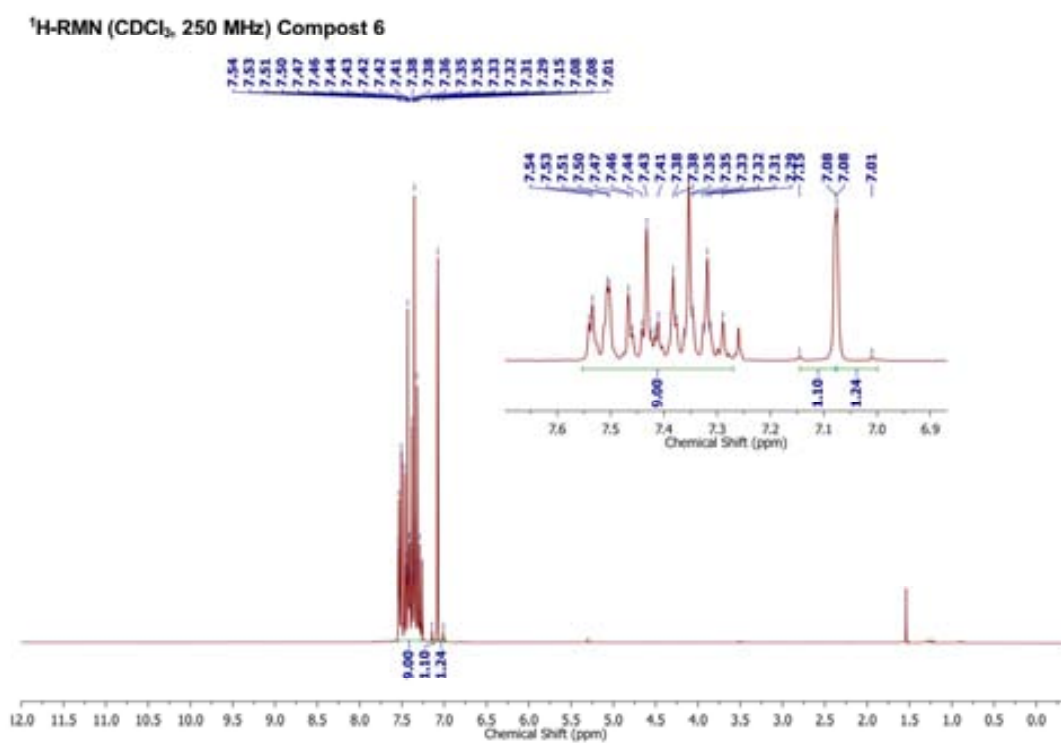
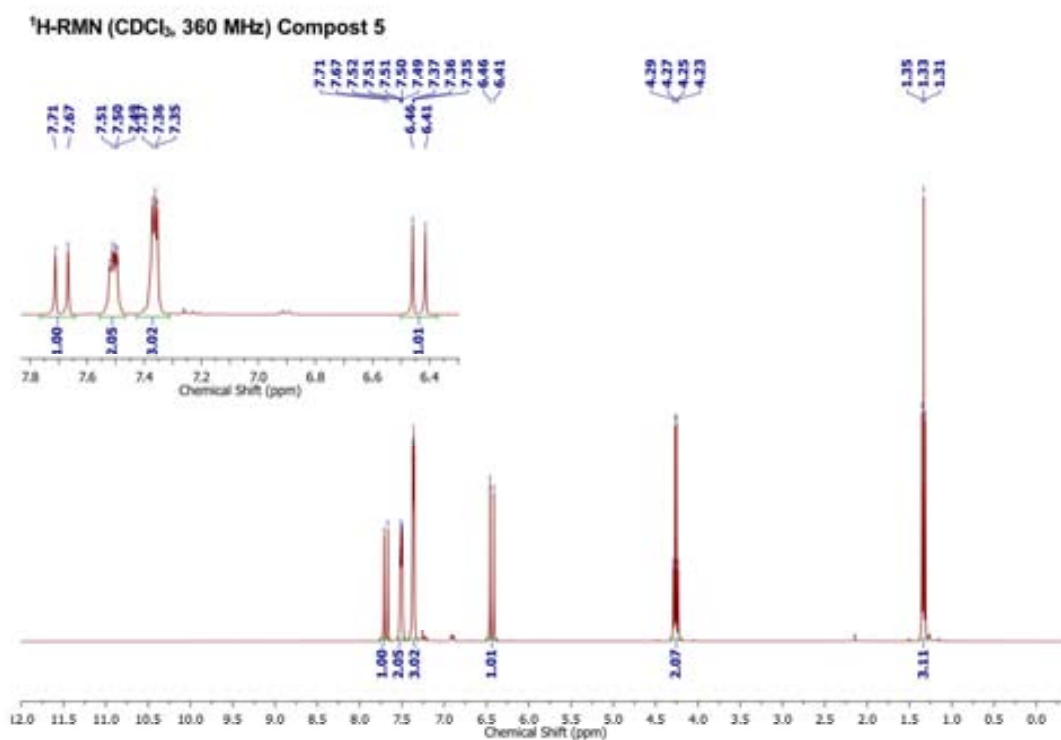


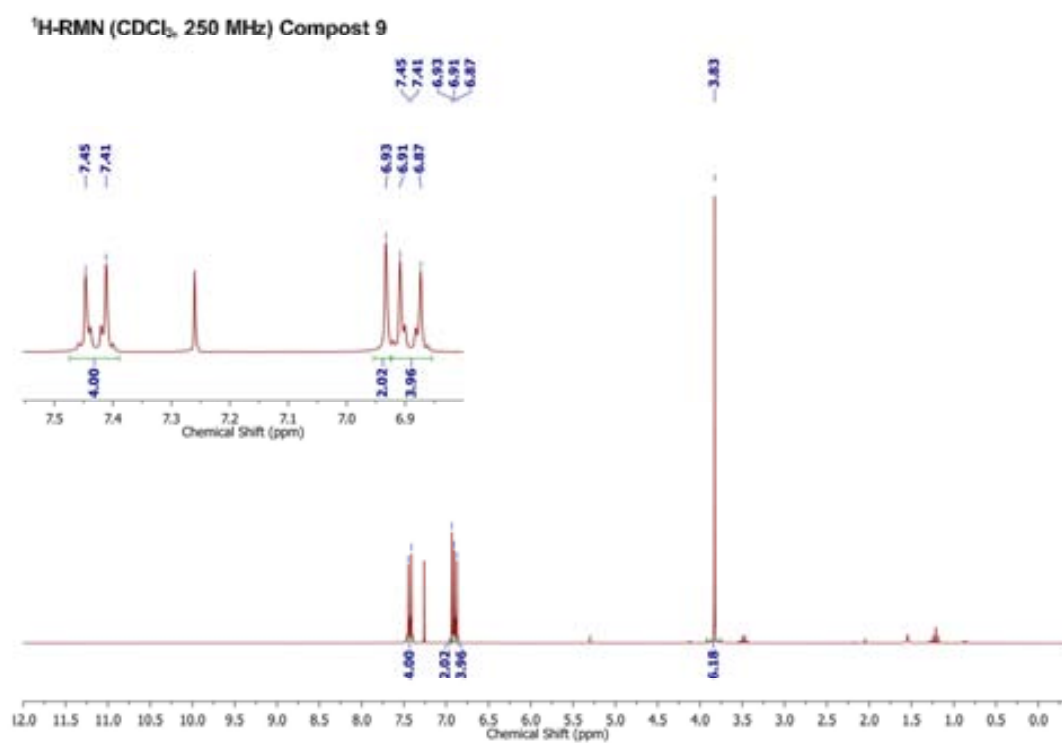
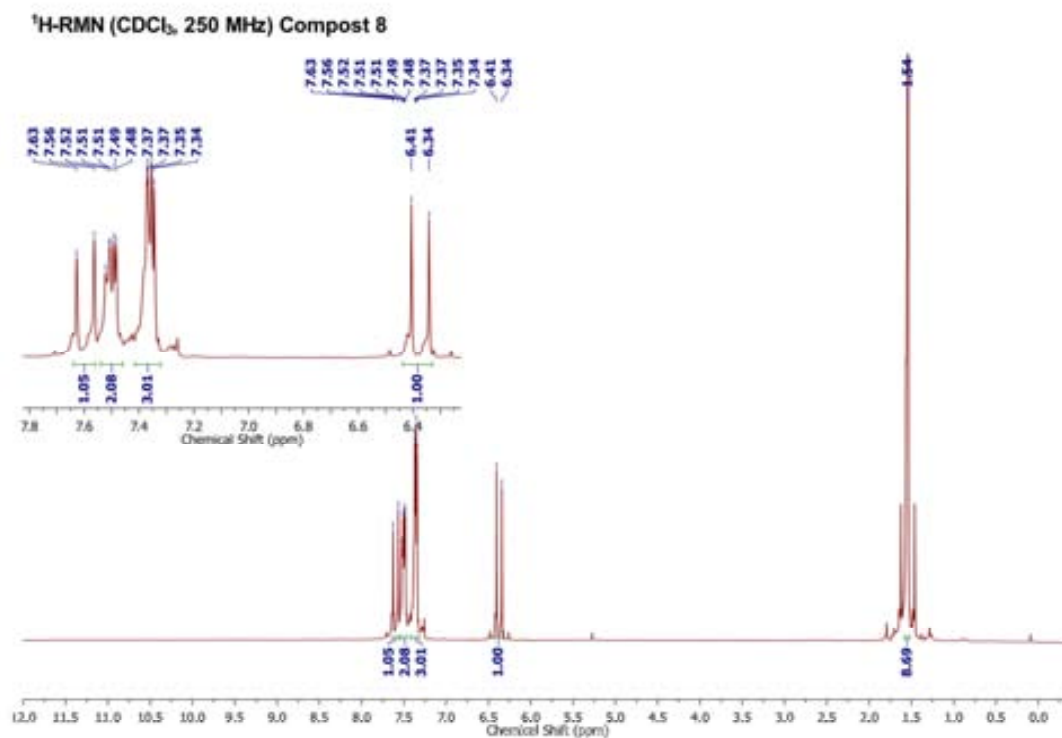
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 + HFIP- d_2 , 400 MHz) δ (ppm): 1.84 (w s, 4 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 2.55 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 3.33 (m, 4 H, SCH_2CH_2), 3.43 (m, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 3.56 (m, 2 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(6)\text{N}$), 7.06 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_3(14)\text{H}$), 7.60 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, $\text{C}_2(14)\text{H}$), 7.79 (dt, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}_6(14)\text{H}$), 7.85 (dt, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}_7(14)\text{H}$), 8.05 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}_8(14)\text{H}$), 8.20 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}_5(14)\text{H}$). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 + HFIP- d_2 , 100 MHz) δ (ppm):** 20.96, 25.4, 26.4, 29.1 (p, $J = 19.6$ Hz), 40.3, 42.3, 111.7, 126.6, 126.7, 128.8, 130.1, 132.2, 133.4, 134.3, 135.3, 138.4, 152.7, 161.9, 177.8, 179.5, 183.7, 185.5, 216.1. **HR ESI-MS (m/z): [calc.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1397.0650; **[exp.]:** $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1397.0656. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3359, 3207, 3082, 3043, 1701, 1666, 1629, 1593, 1579, 1523, 1436, 1394, 1371, 1307, 1197, 1145, 1116, 1085, 1035, 1006, 954, 856, 798, 727, 705, 649. **UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} :** 498 nm ($\epsilon = 6160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

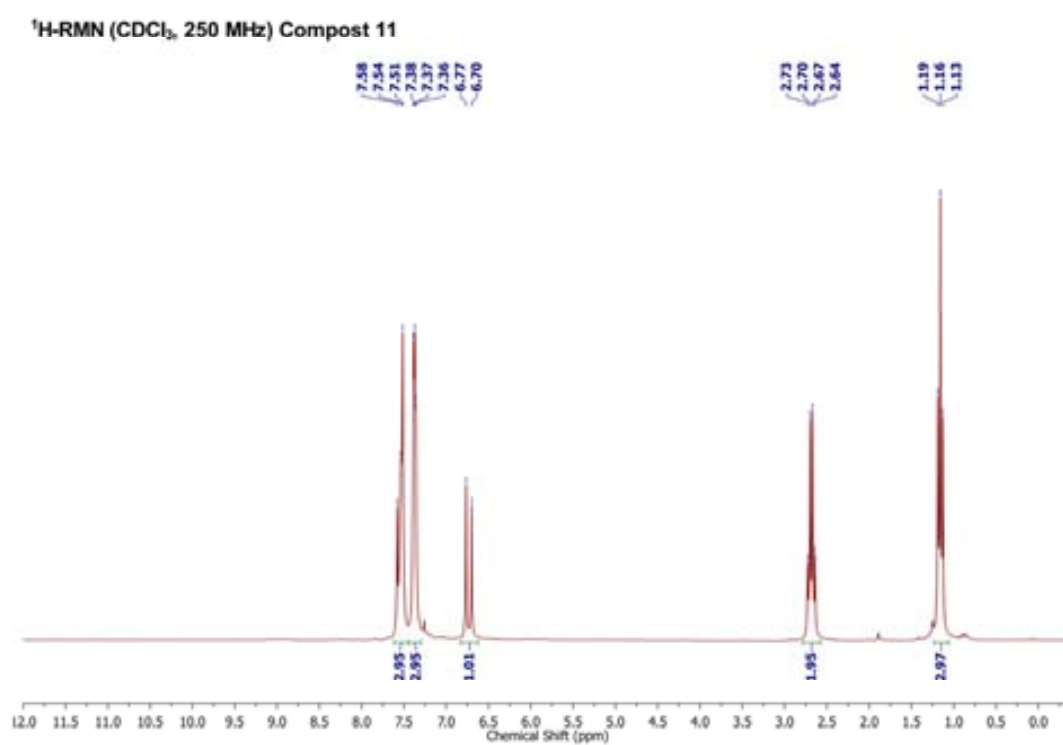
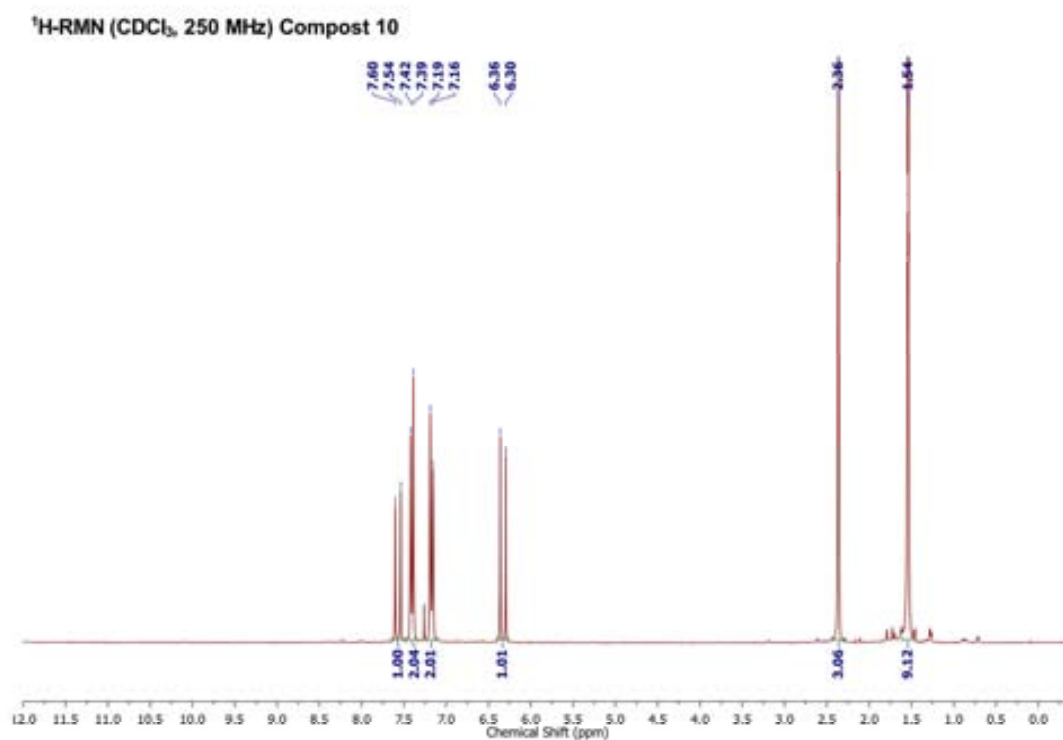
Col·lecció d'espectres

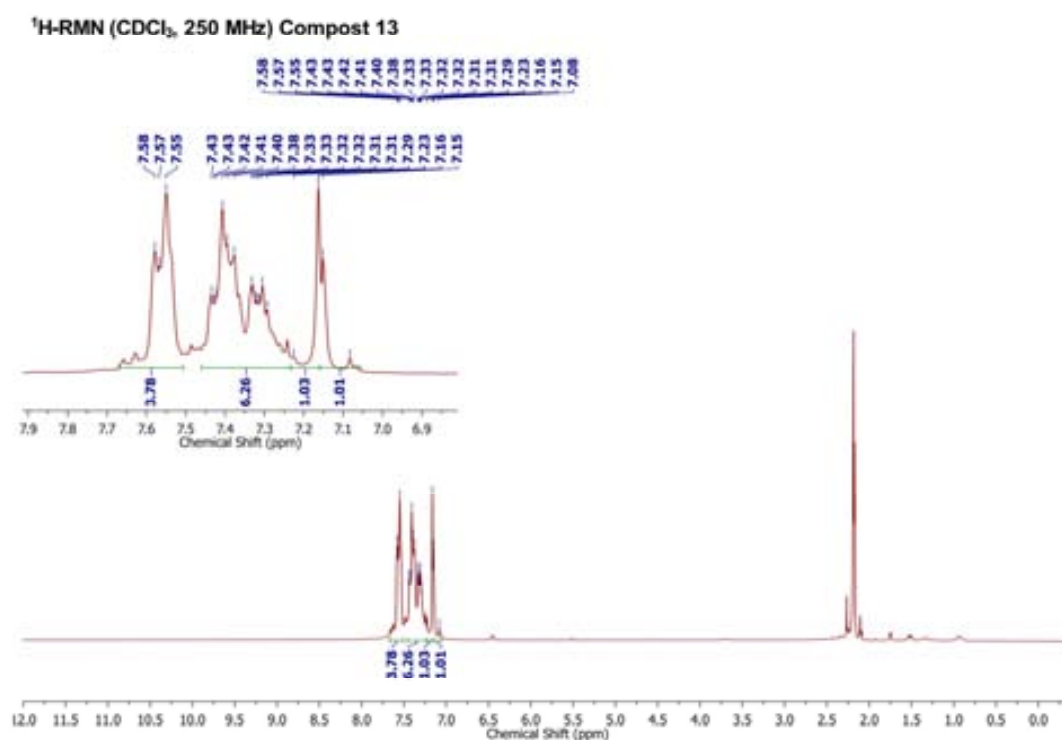
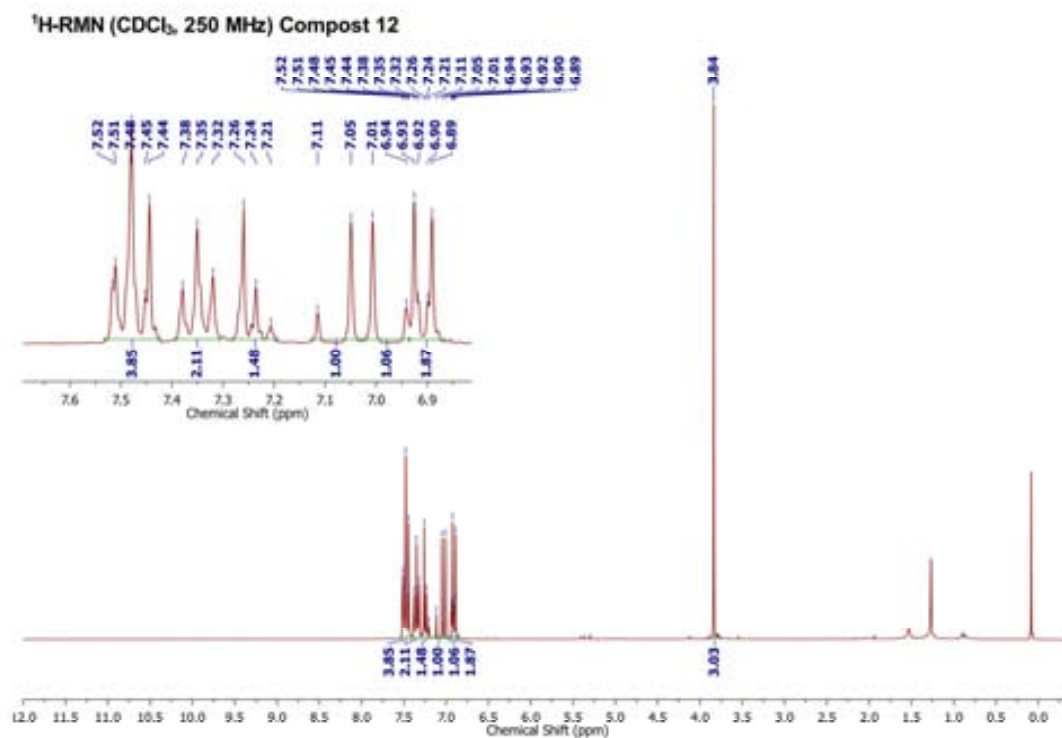


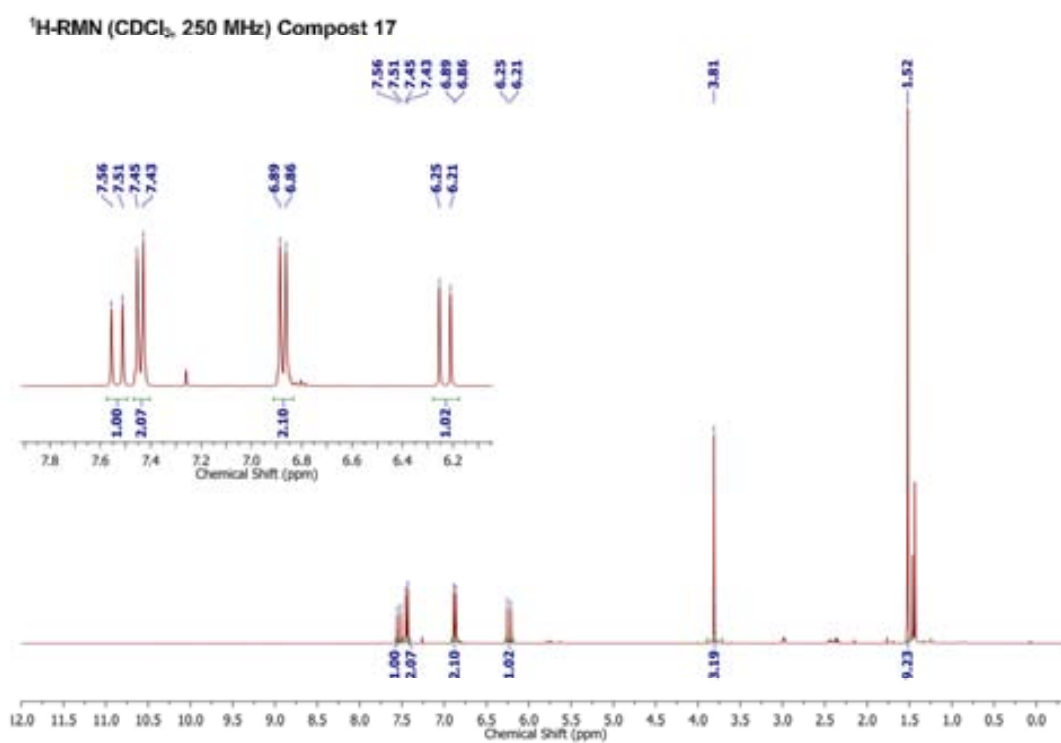
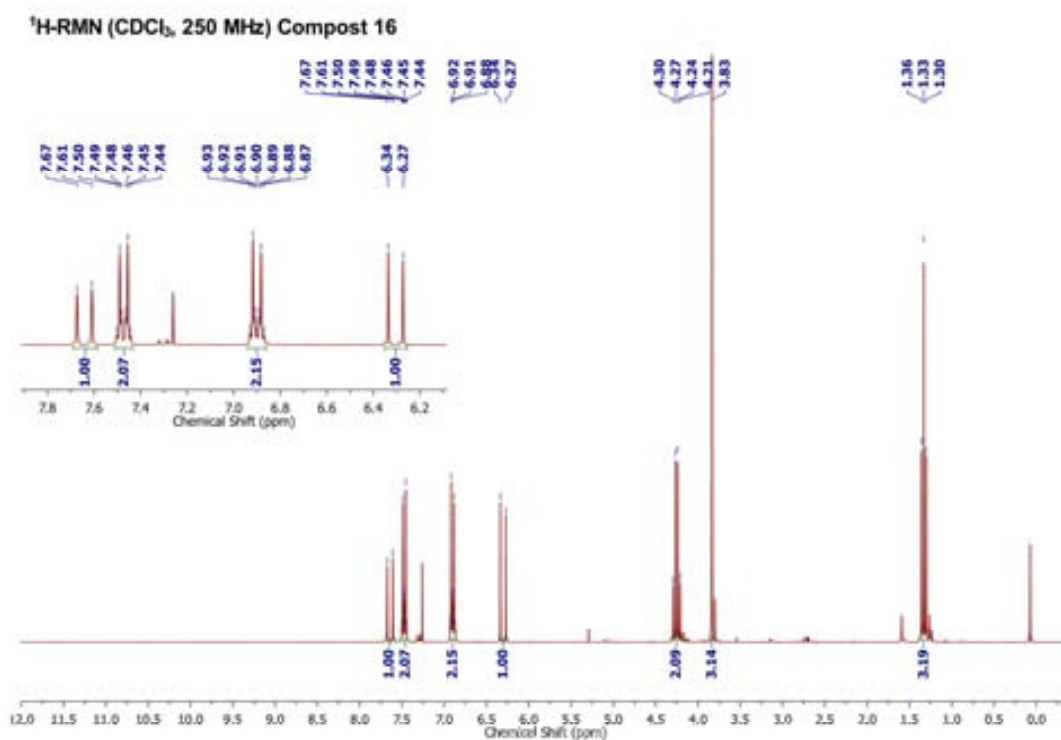


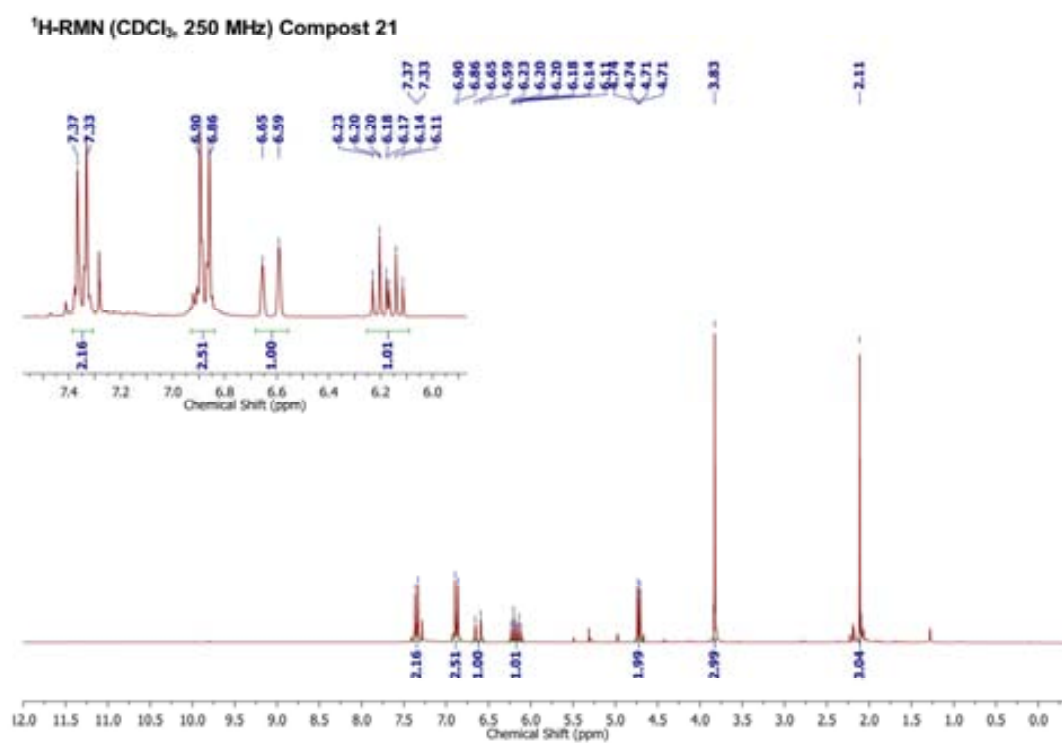
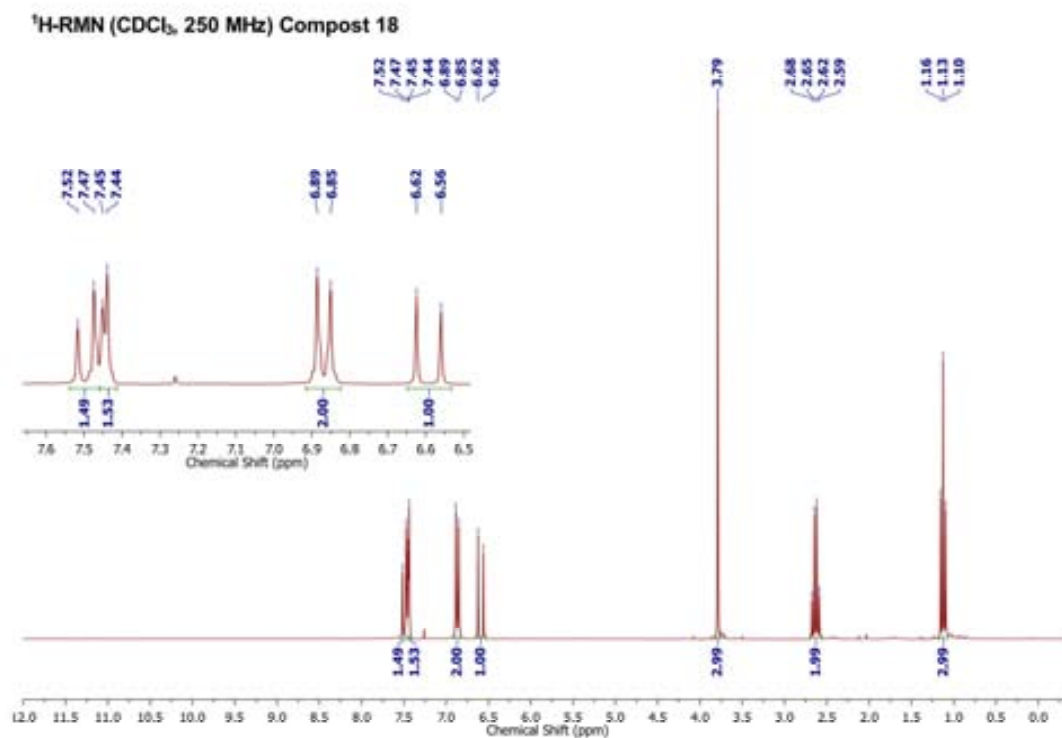


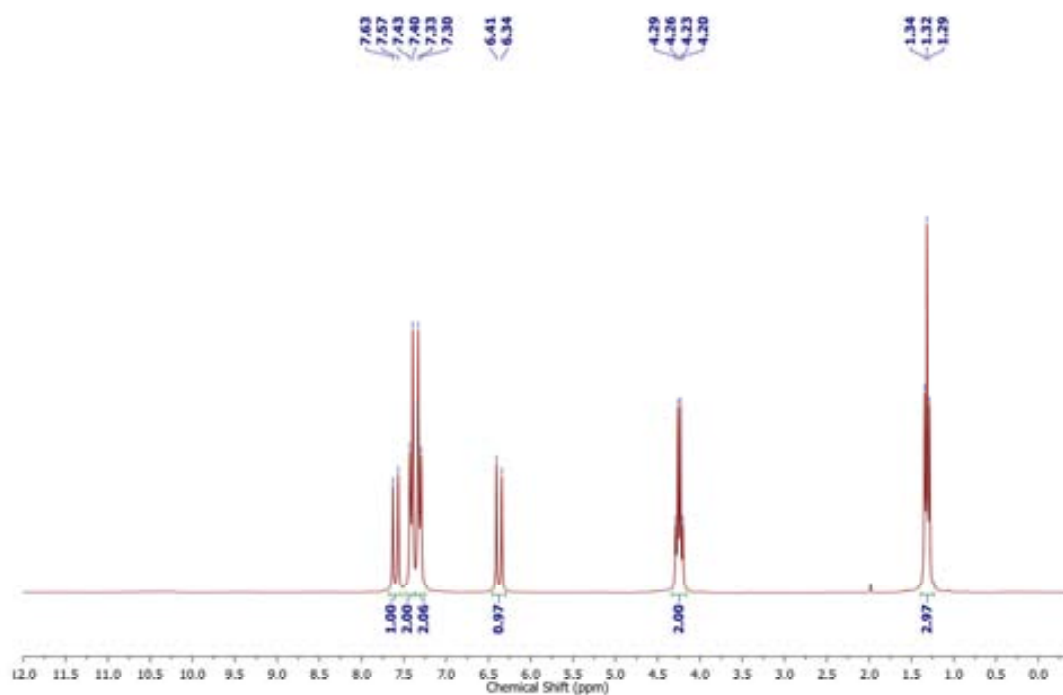
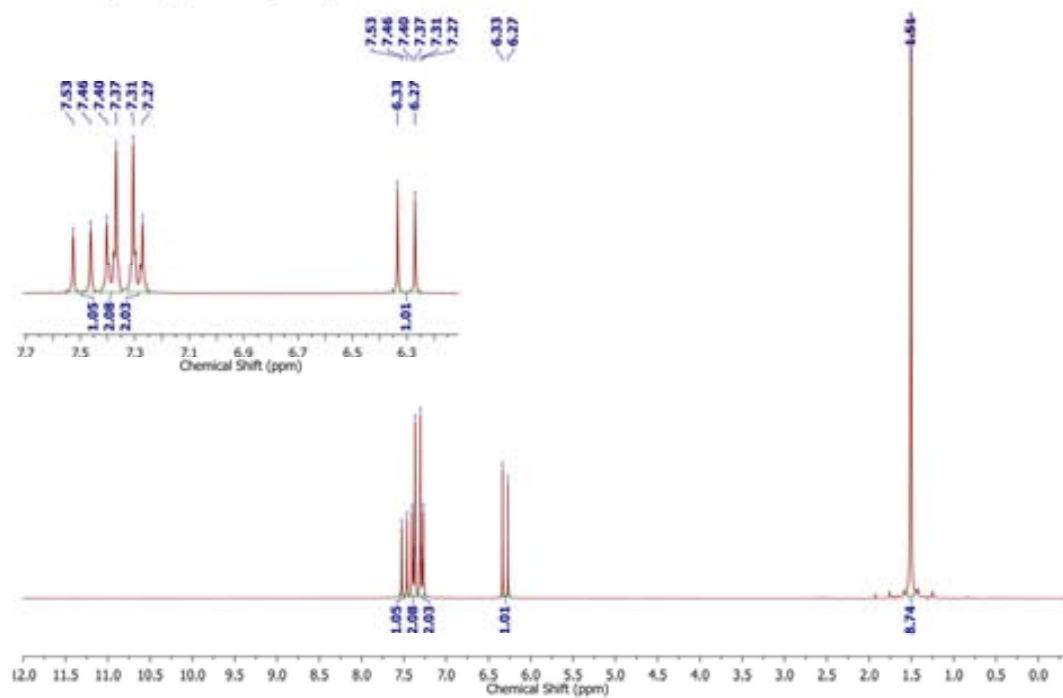


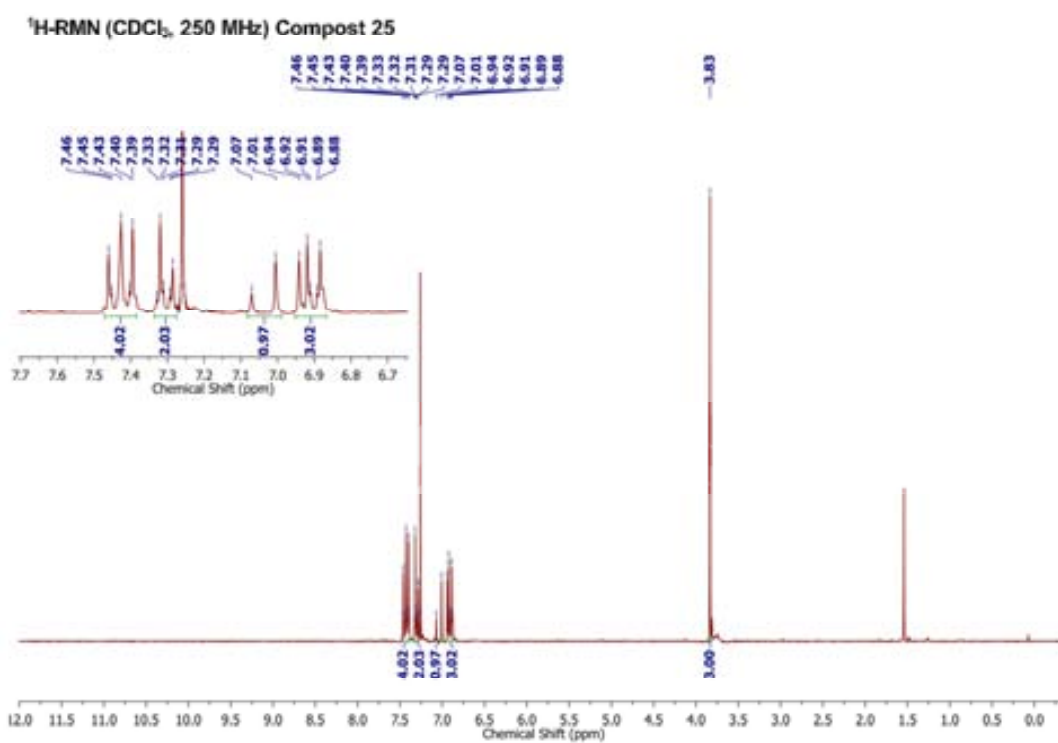
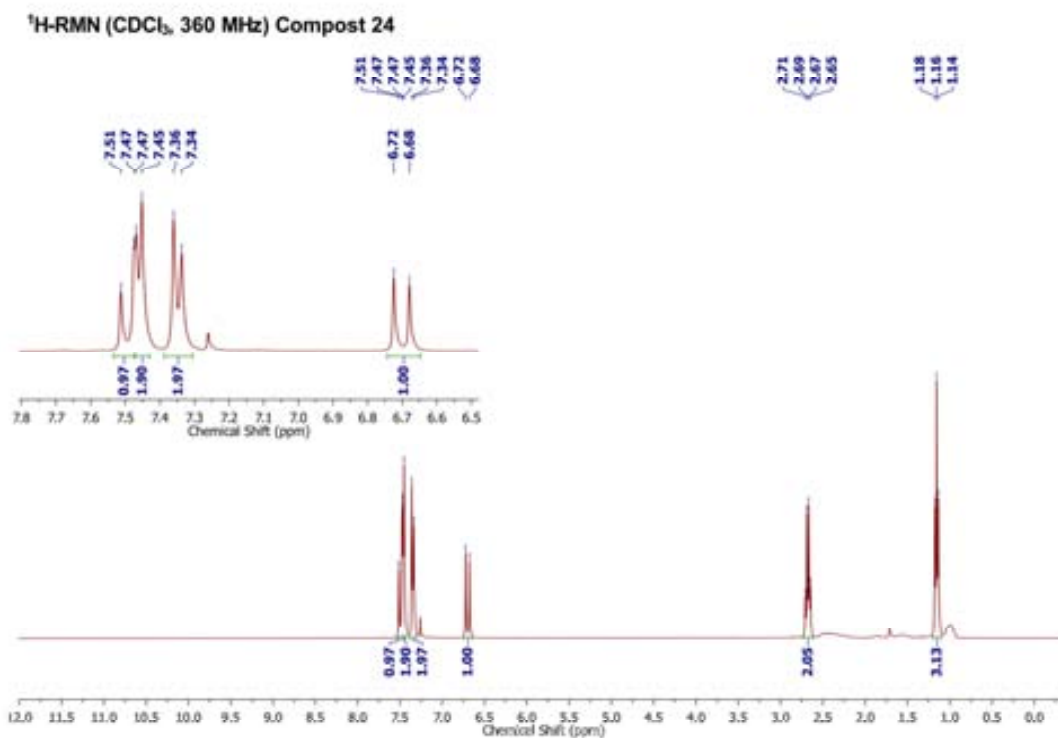


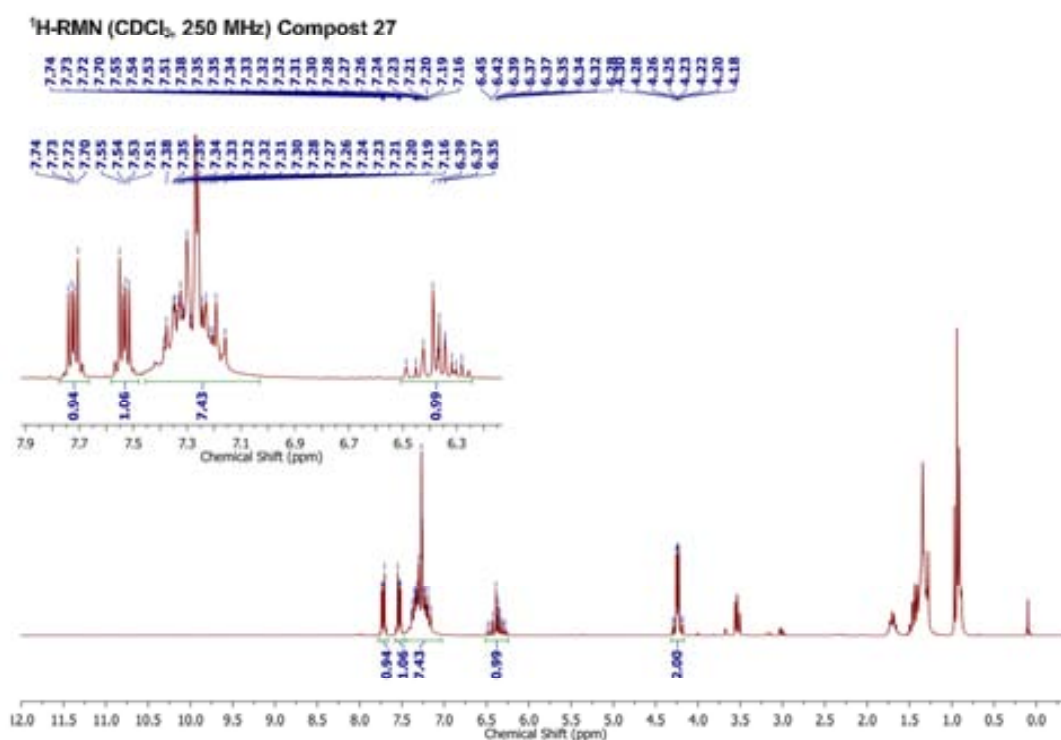
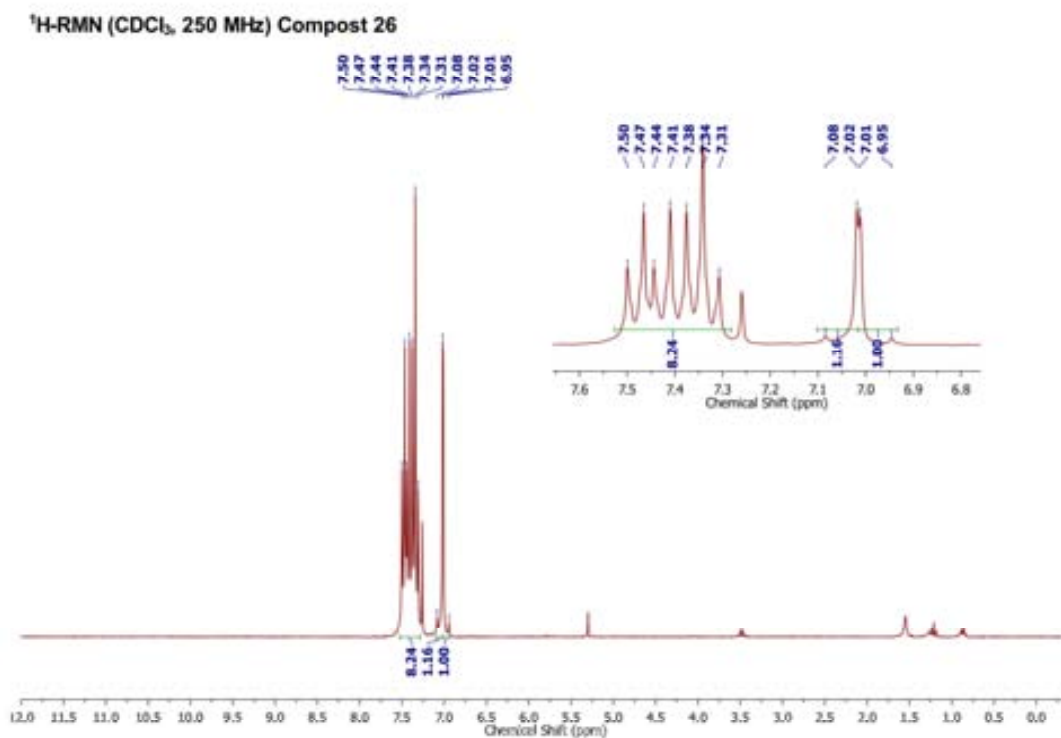


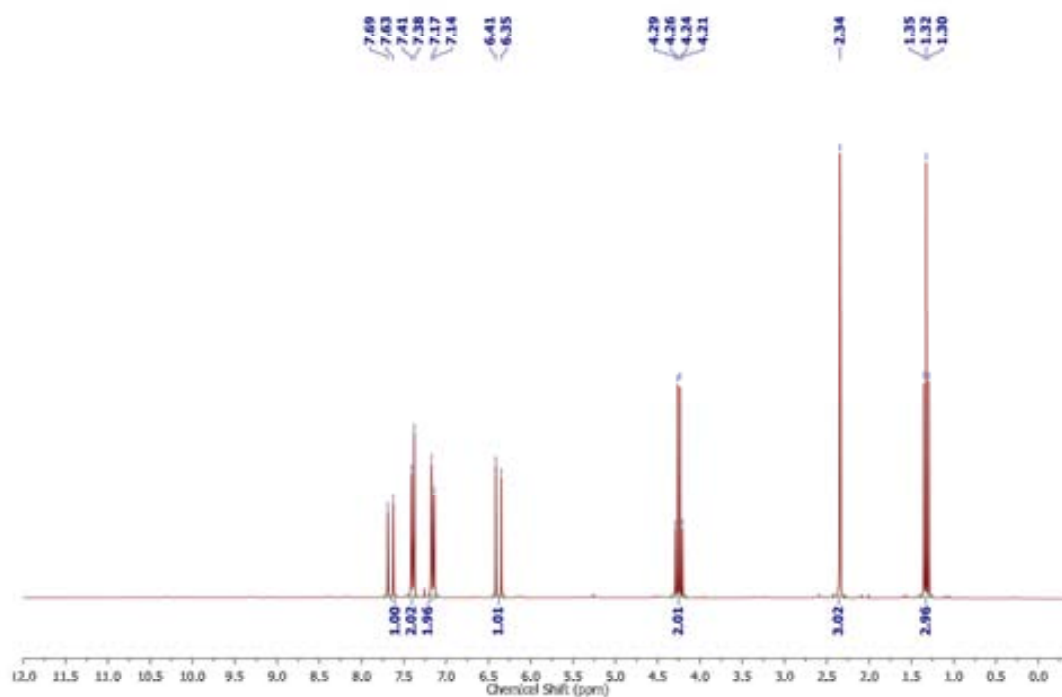
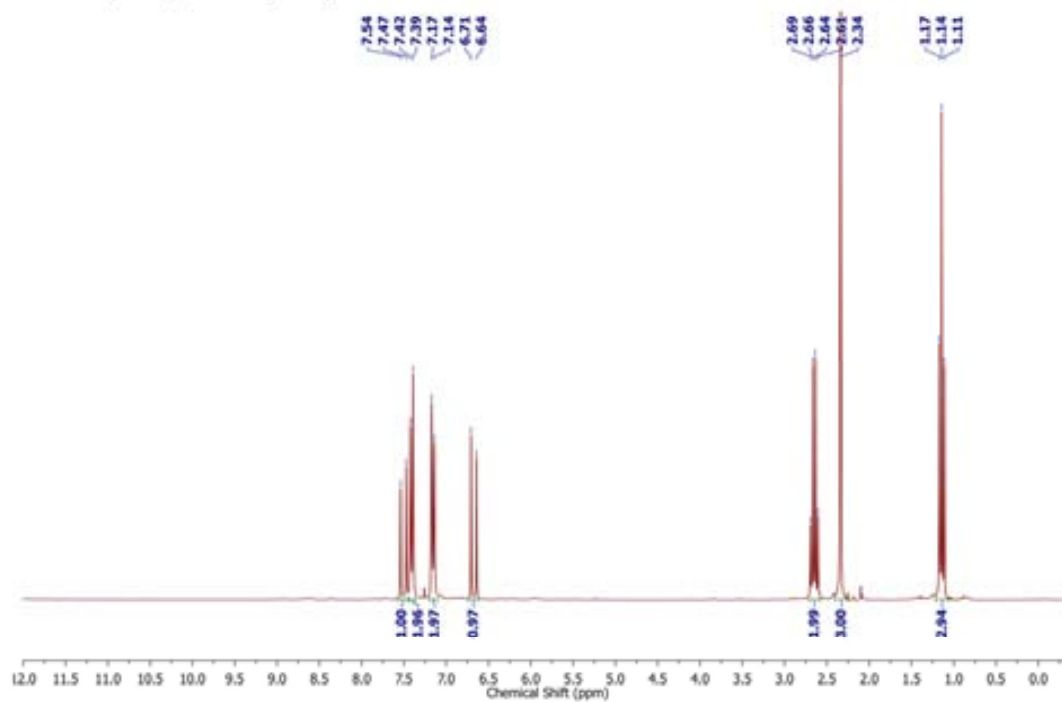


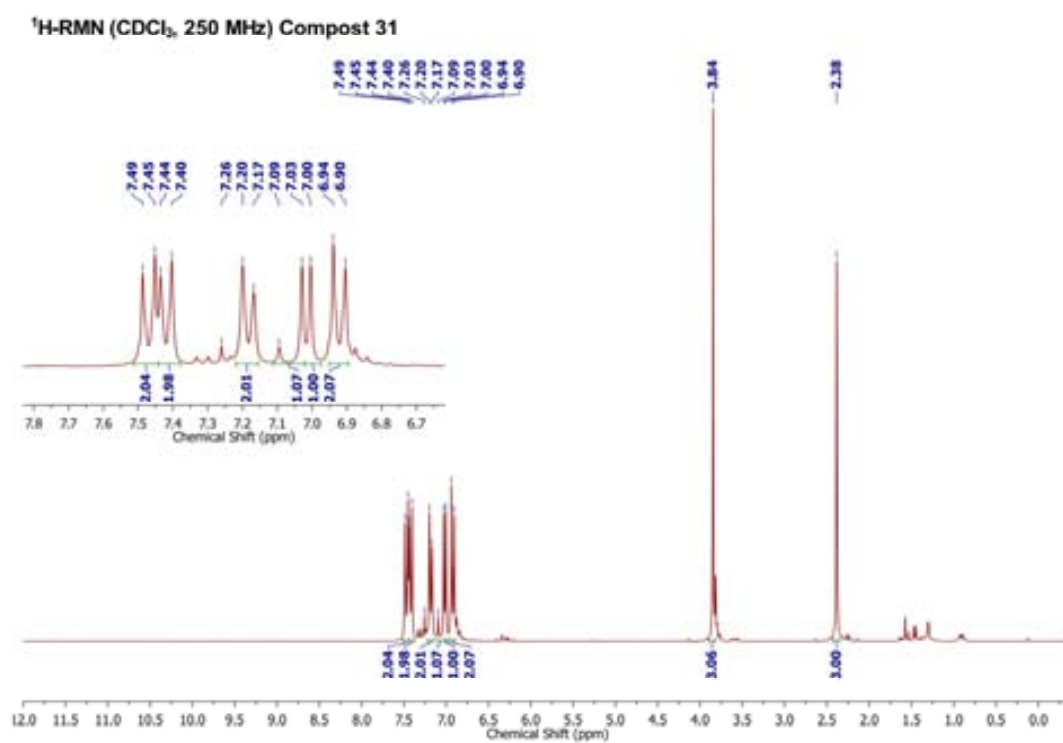
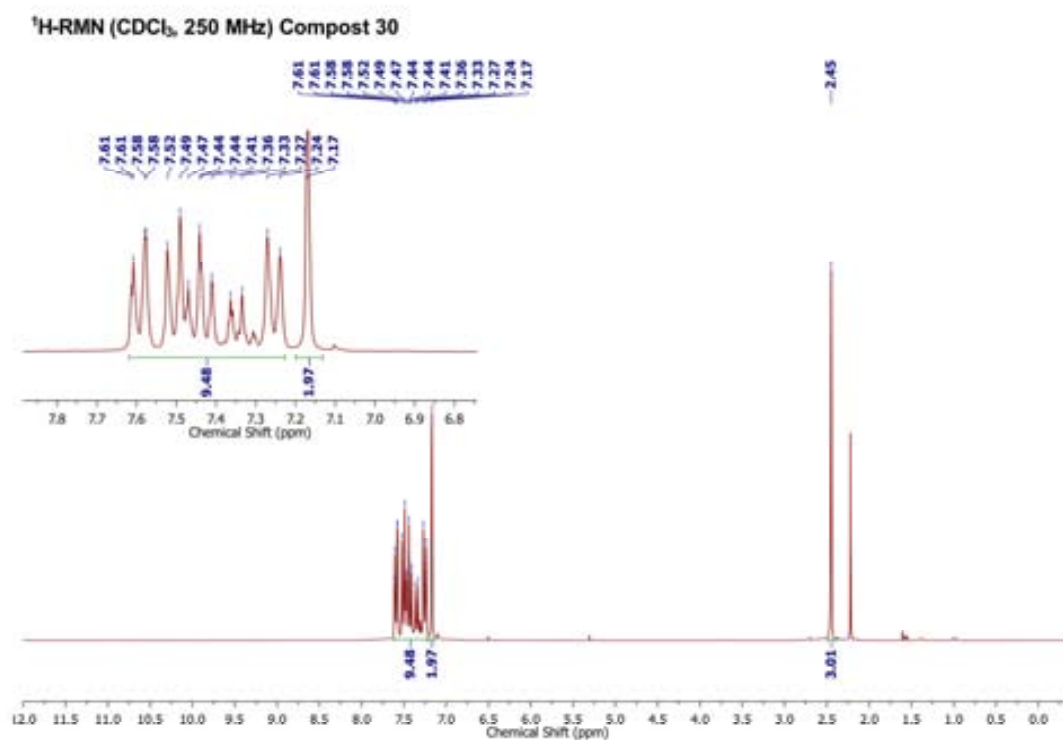


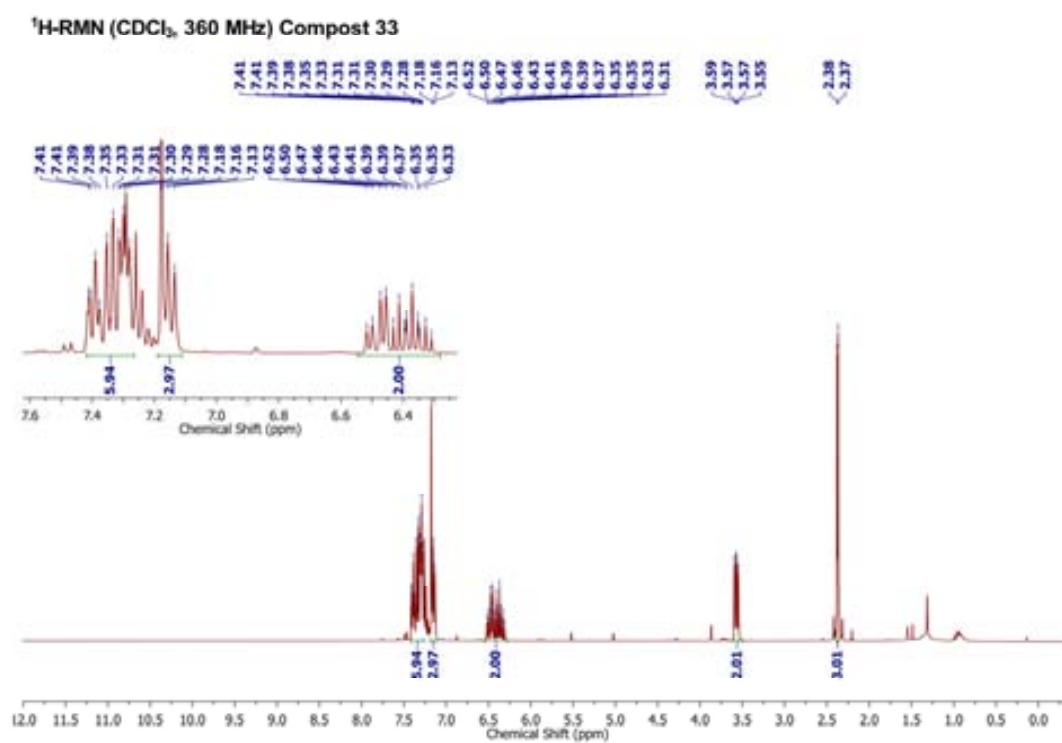
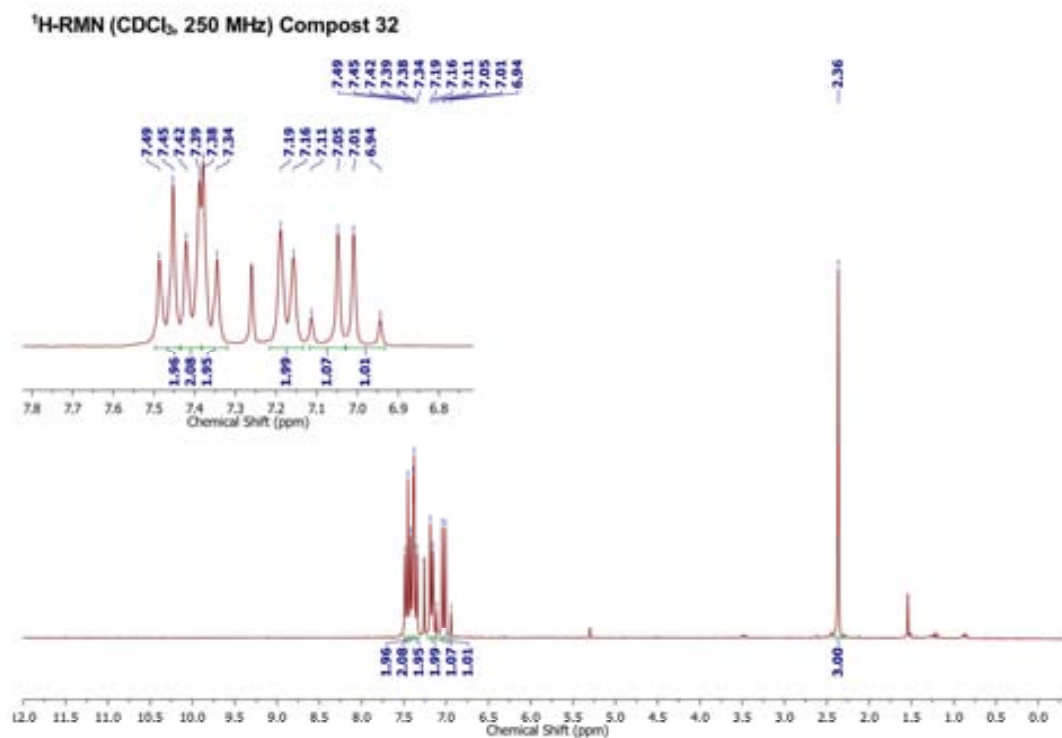
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) Compost 22¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) Compost 23

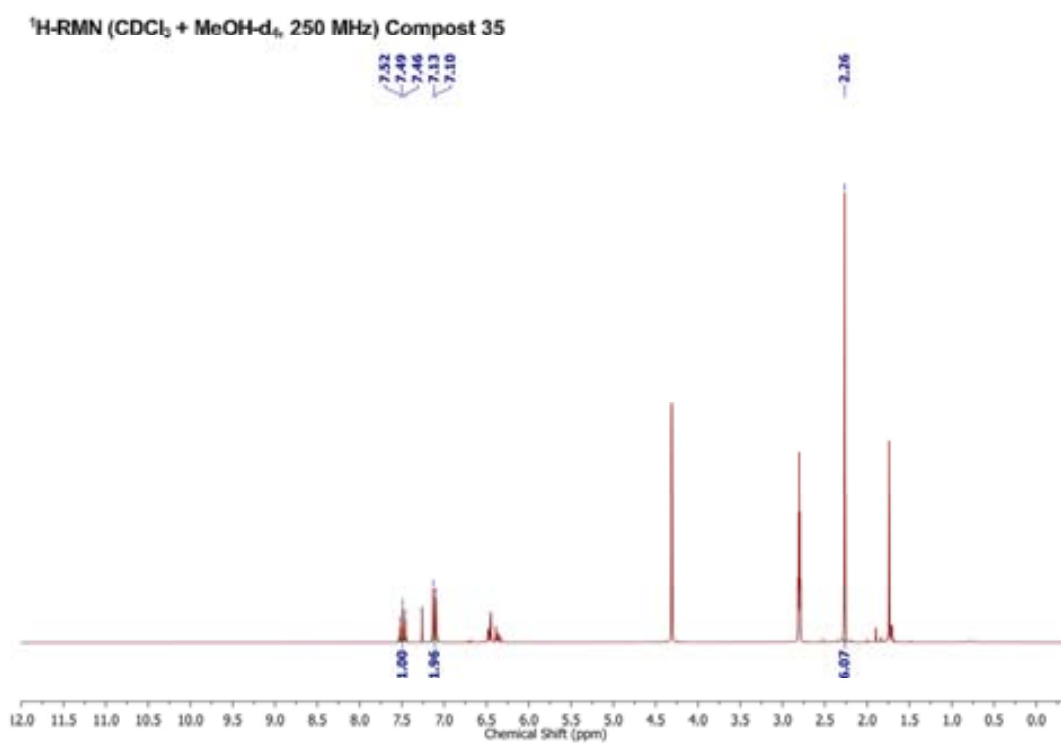
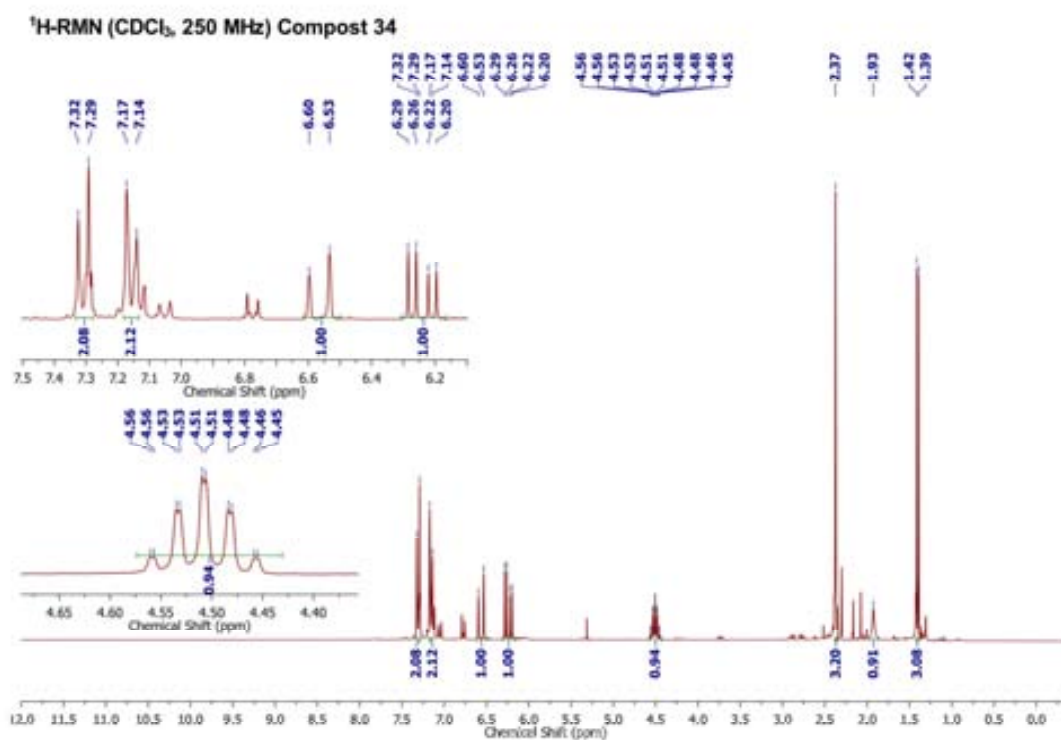


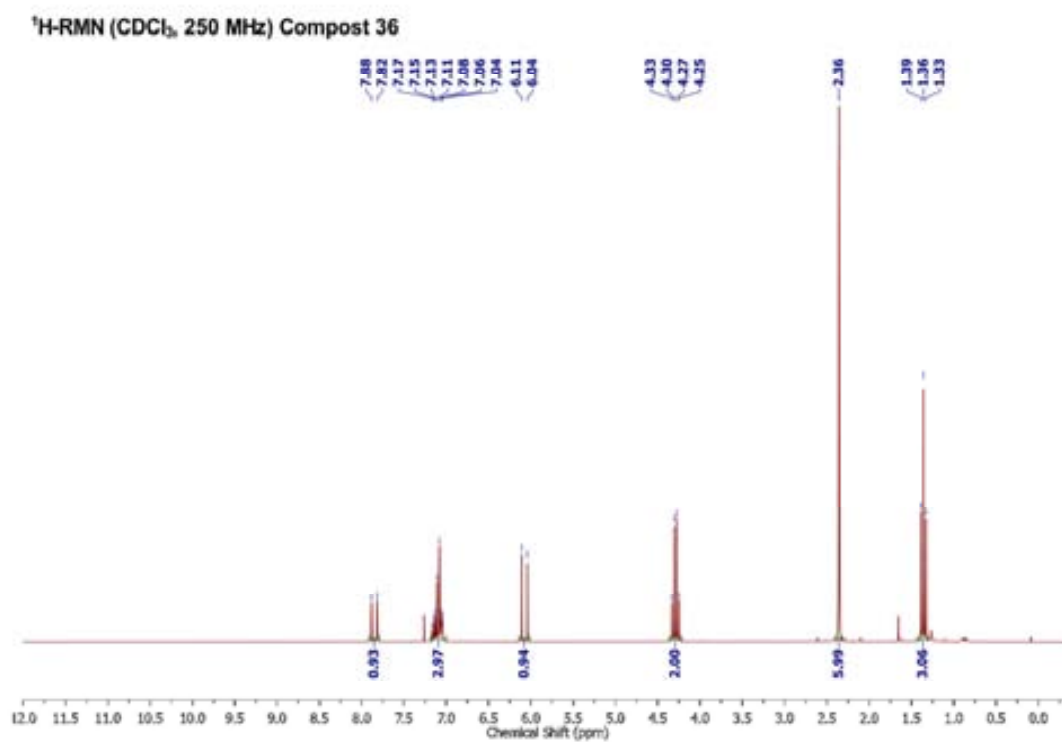


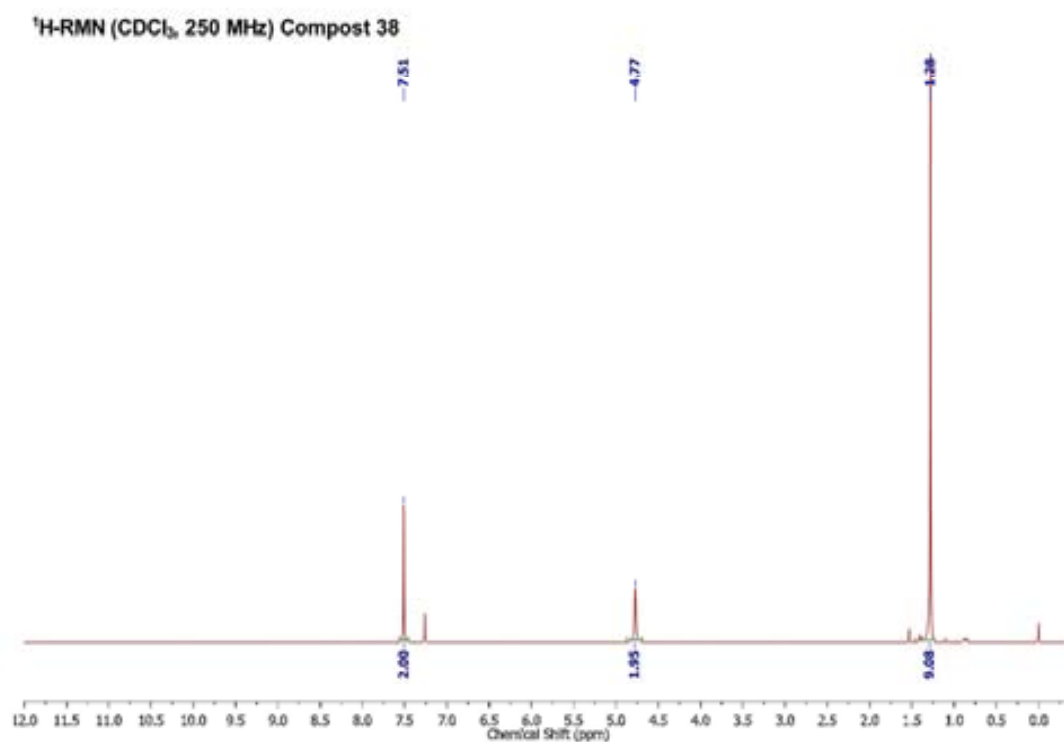
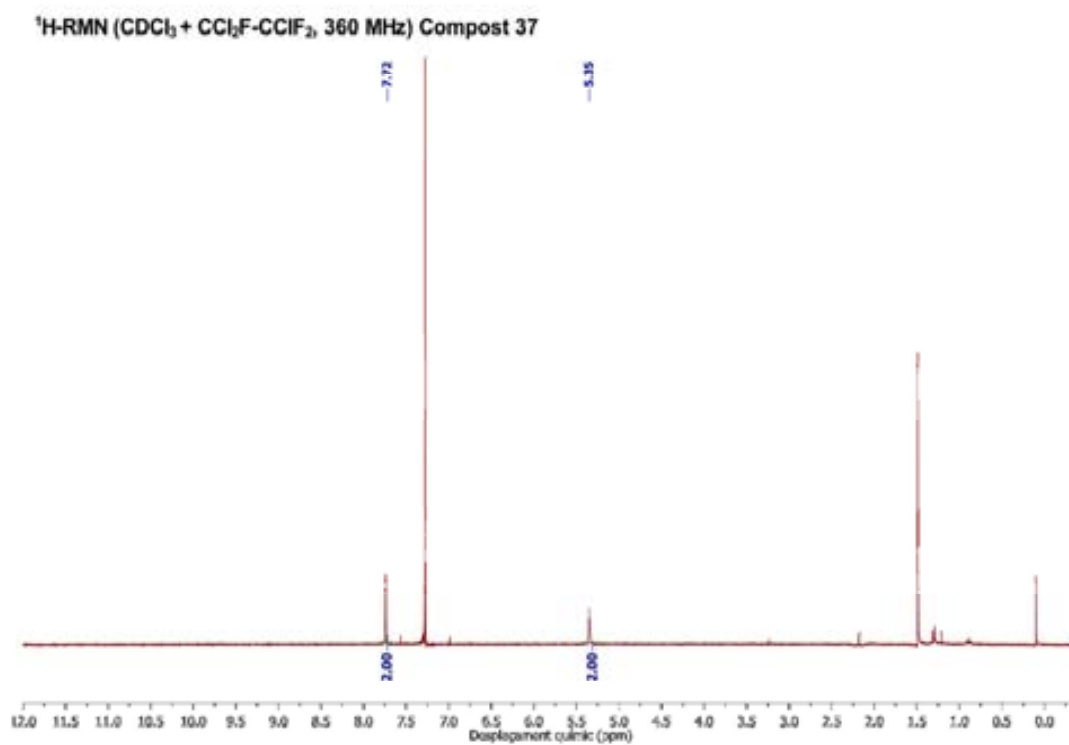
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) Compost 28¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) Compost 29

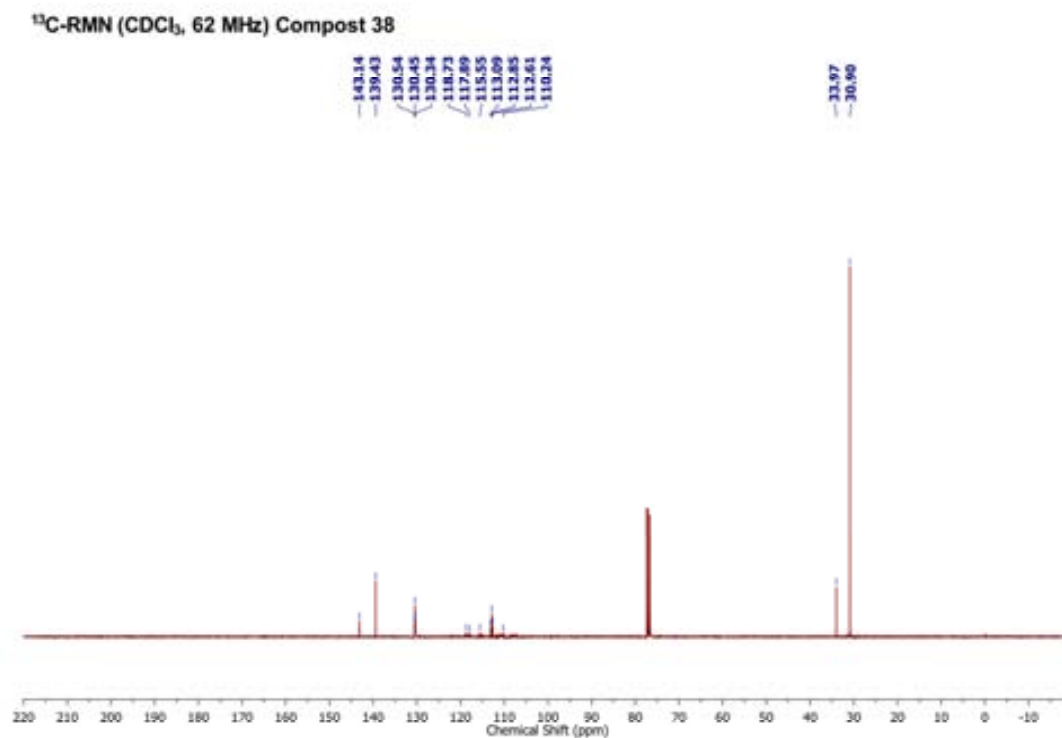




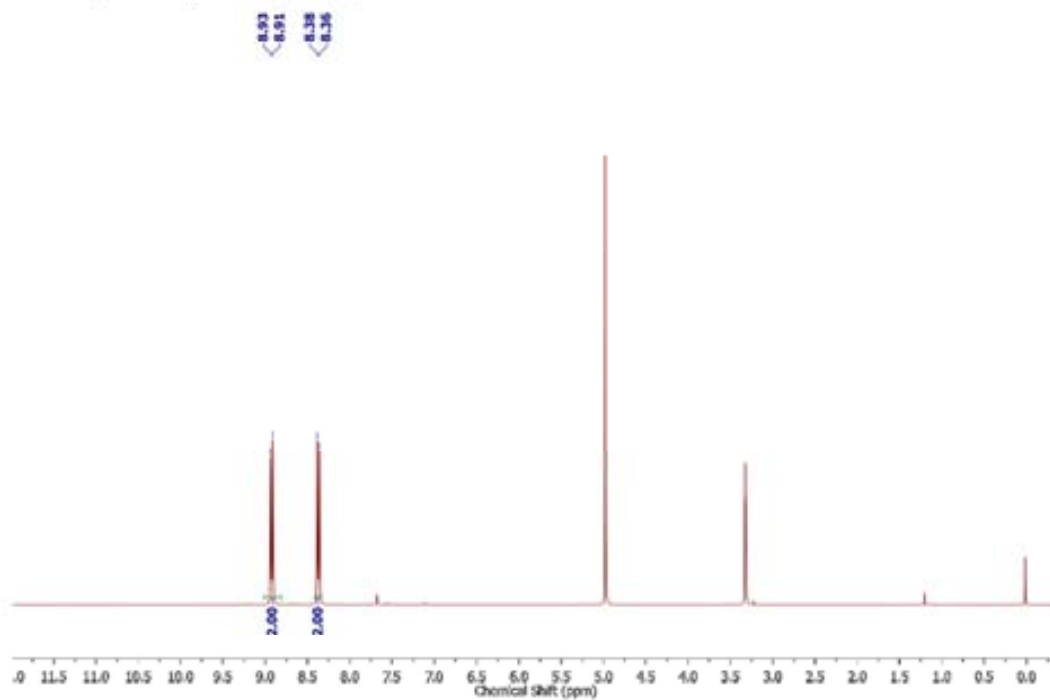


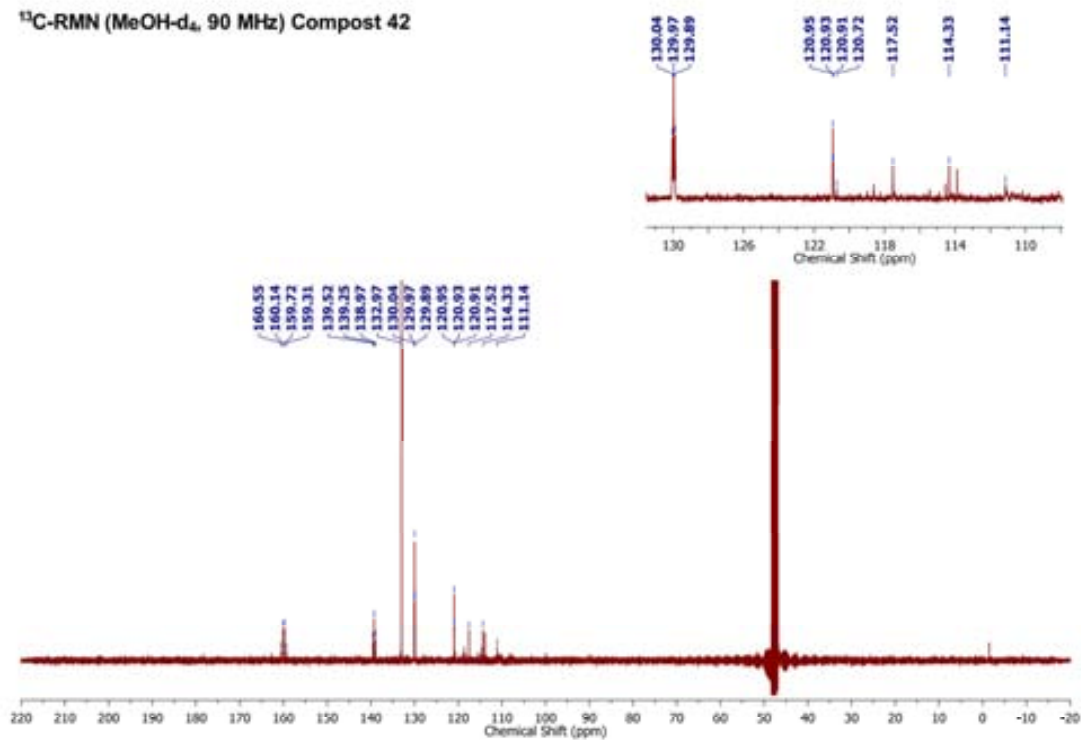
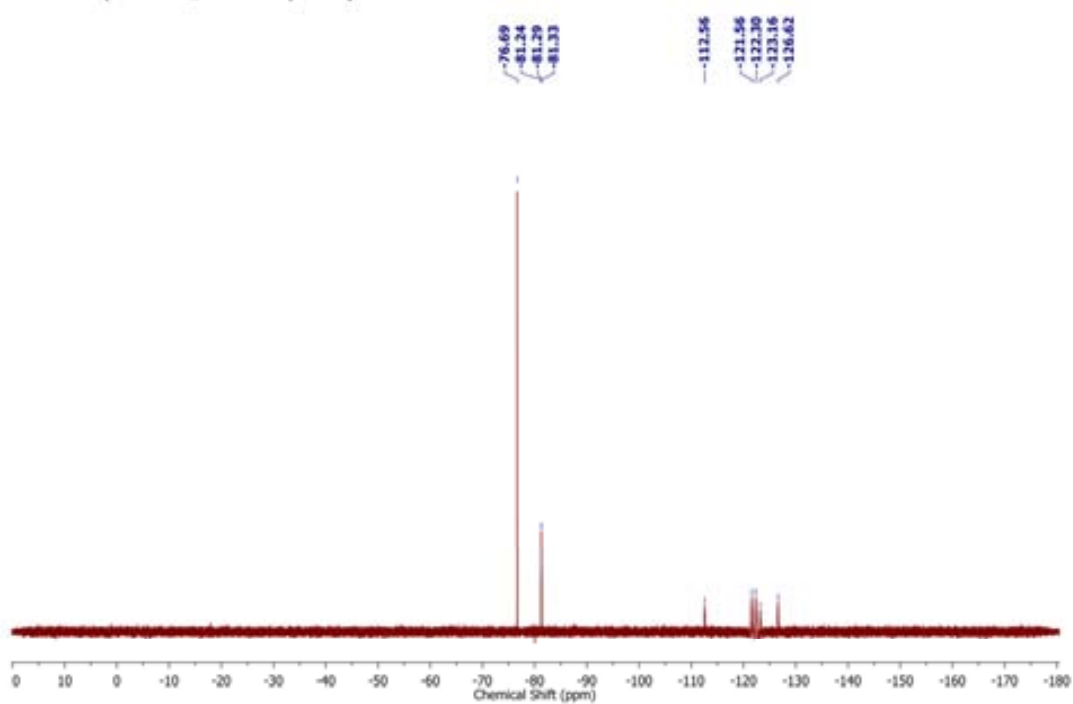


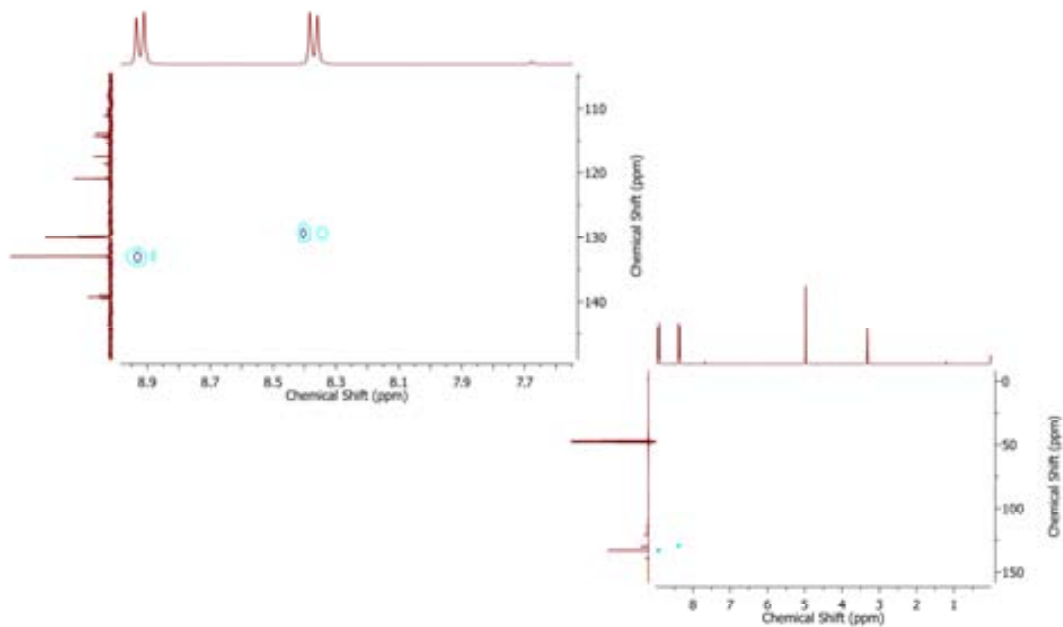




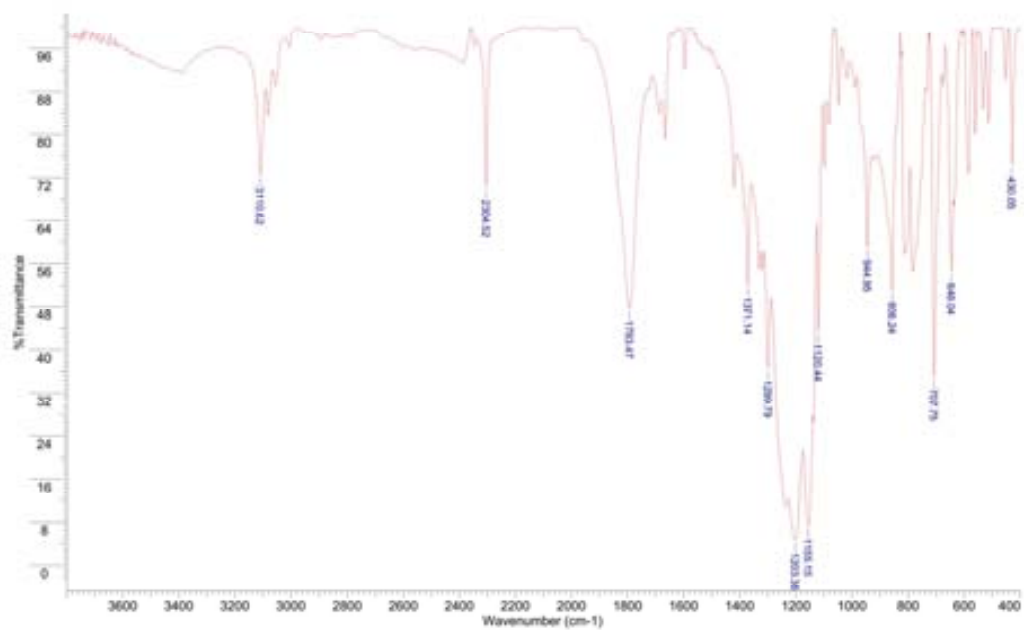
¹H-RMN (MeOH-d₄, 360 MHz) Compost 42

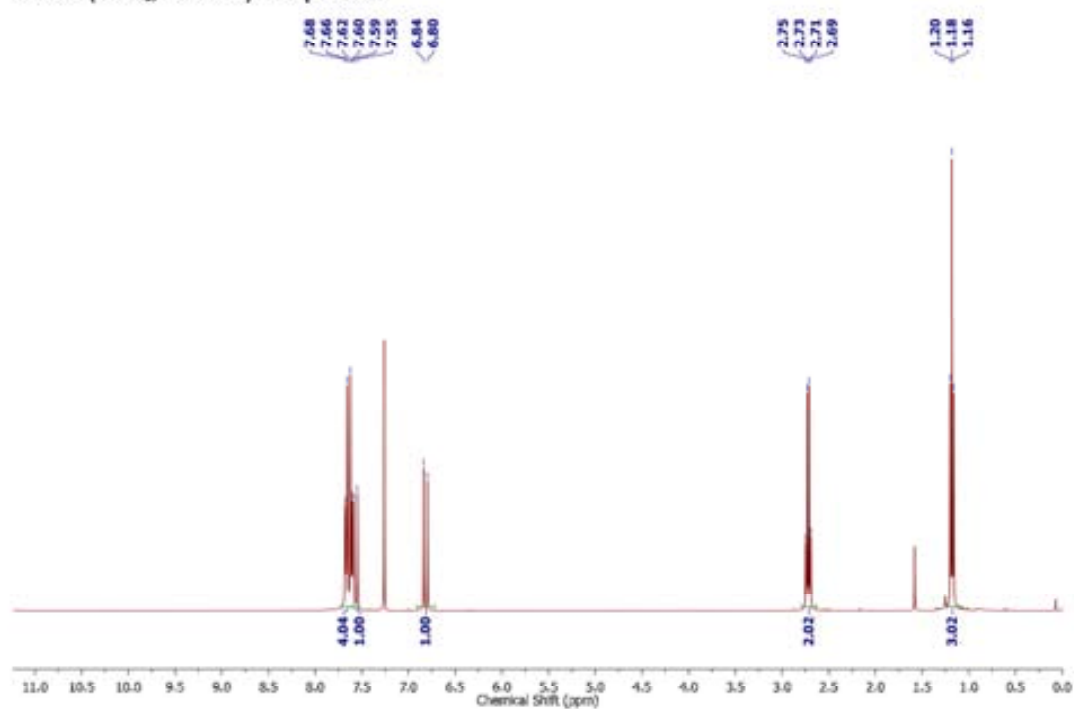
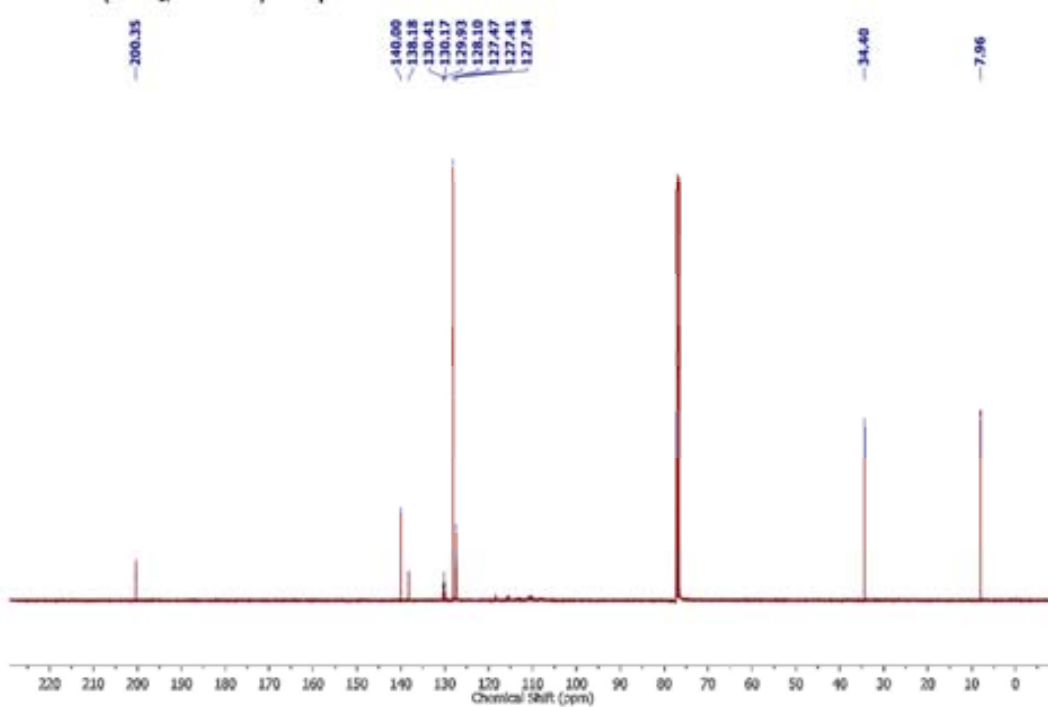


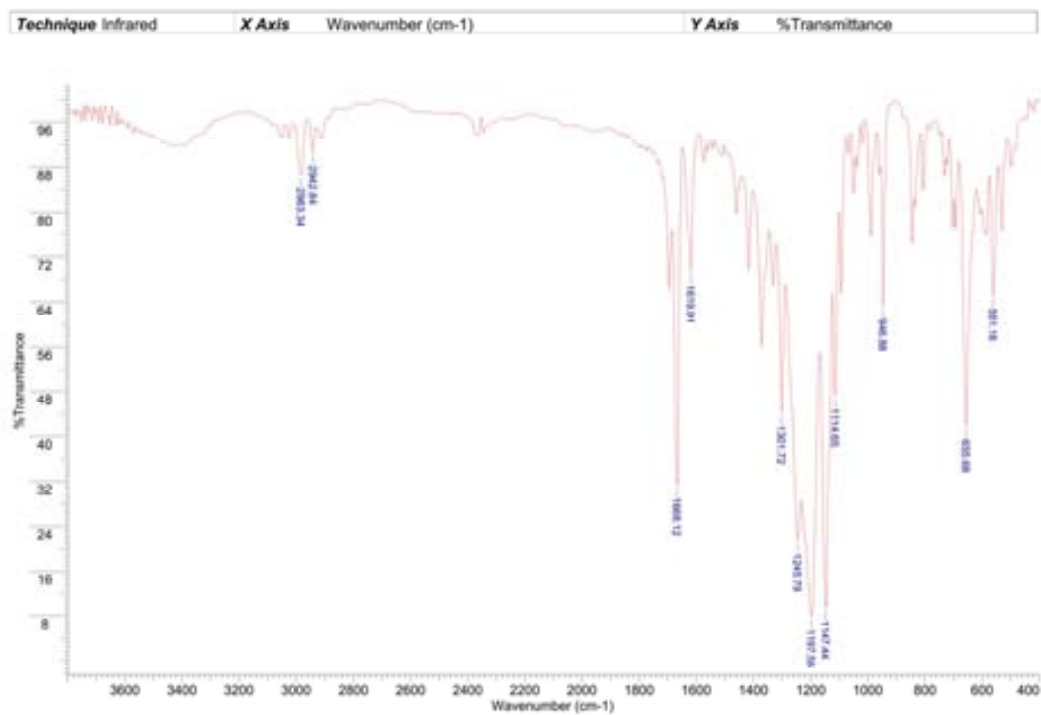
¹³C-RMN (MeOH-d₄, 90 MHz) Compost 42¹⁹F-RMN (MeOH-d₄, 235 MHz) Compost 42

2D HSQC RMN (MeOH-d₄, 360/90 MHz) Compost 42

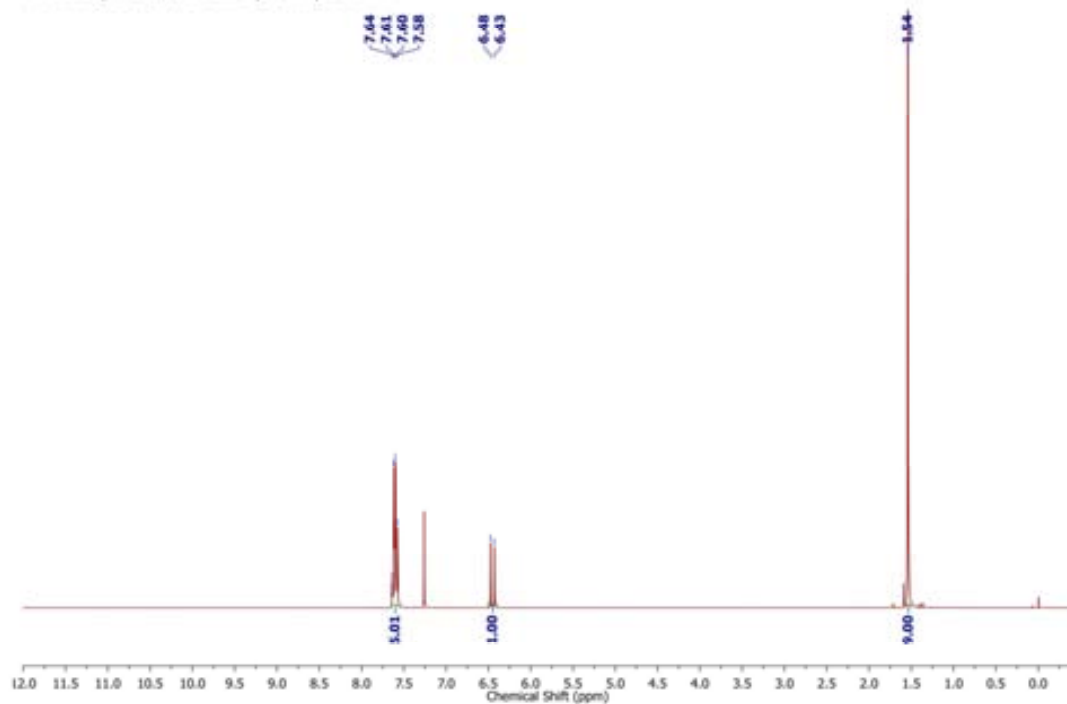
Technique Infrared X Axis Wavenumber (cm⁻¹) Y Axis %Transmittance

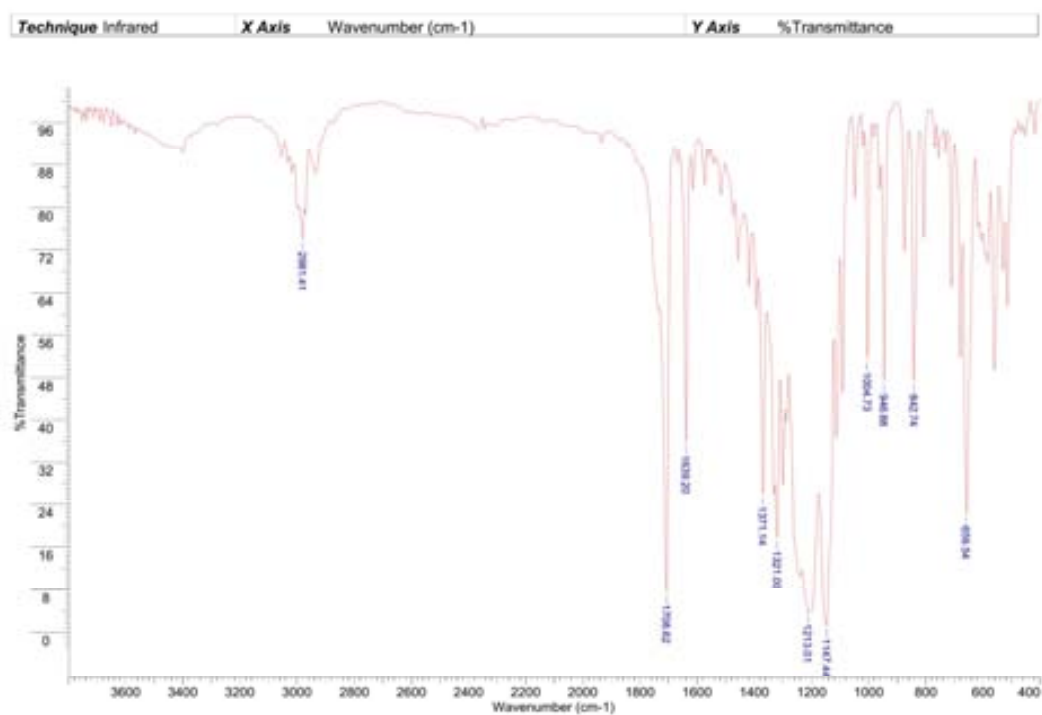
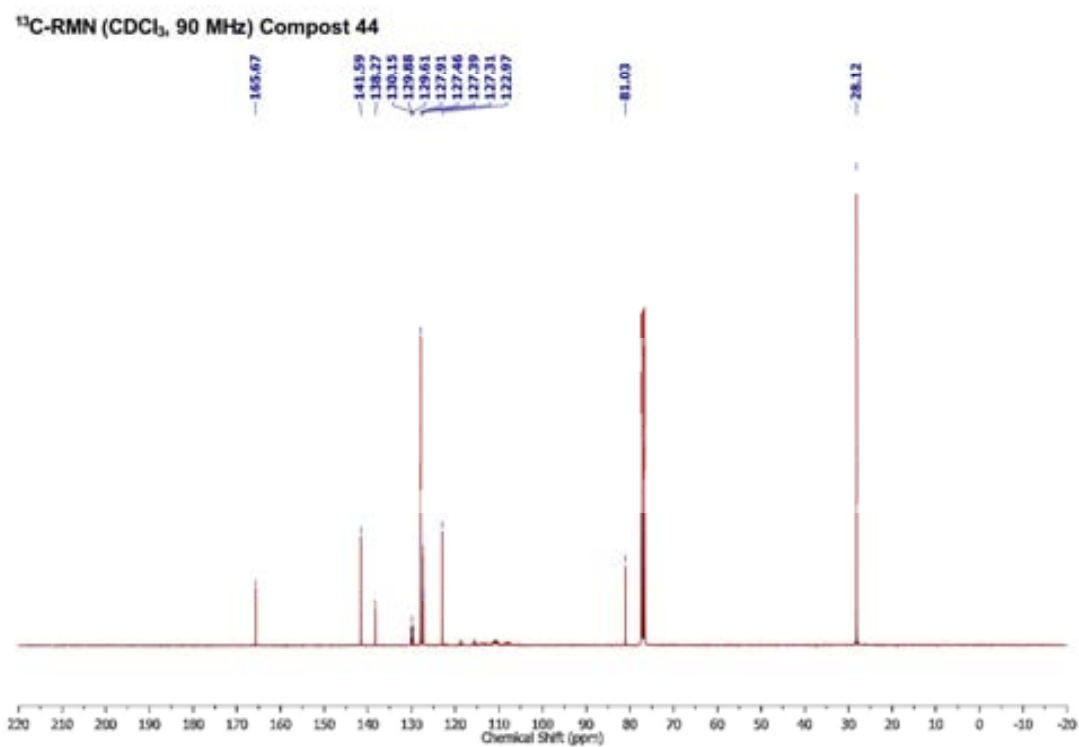


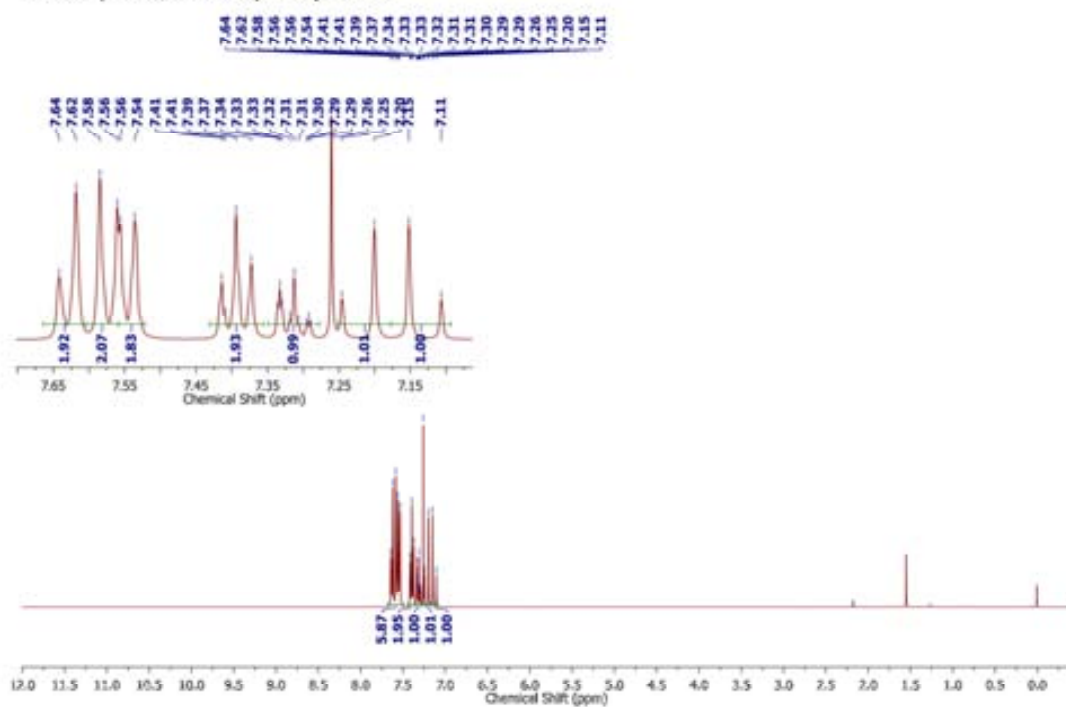
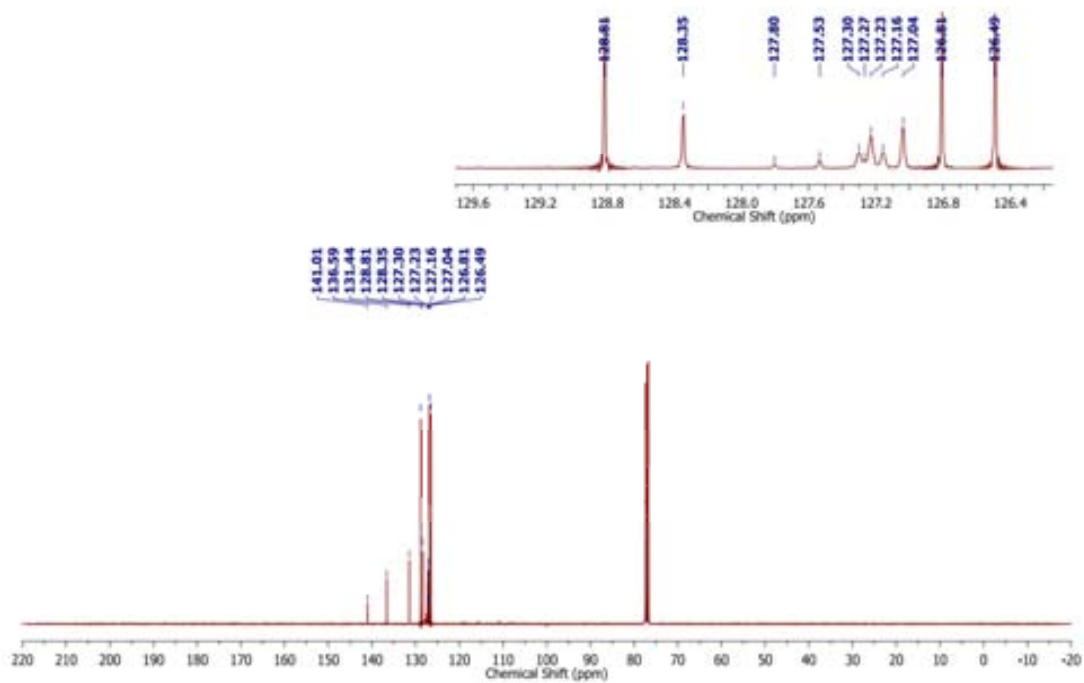
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) Compost 43¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) Compost 43

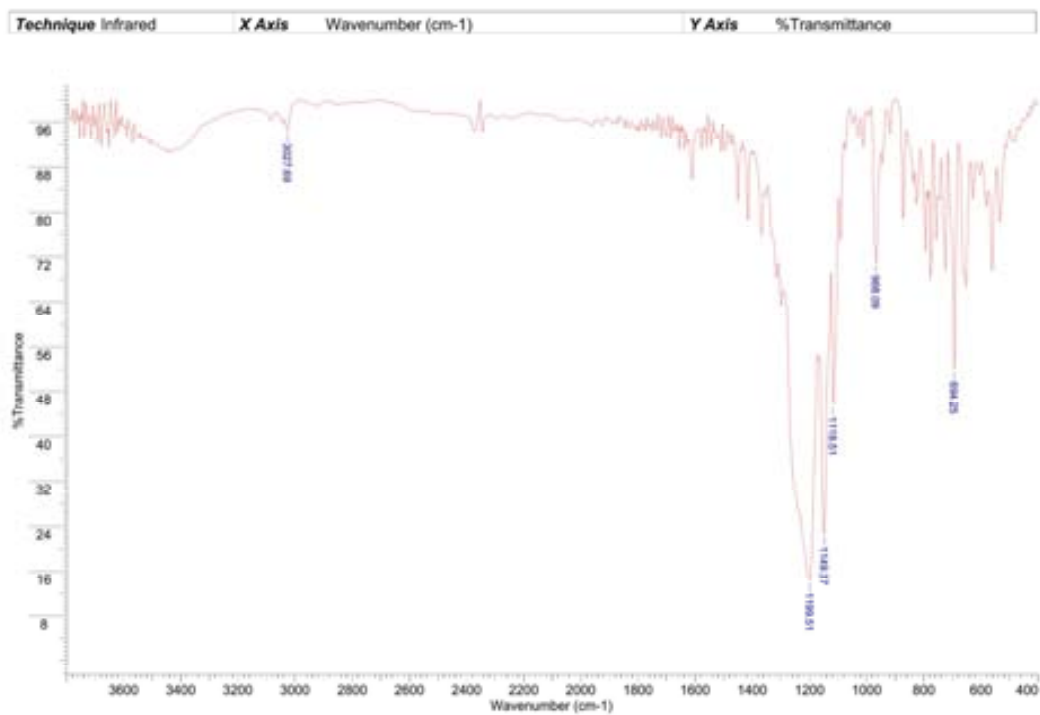


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 44

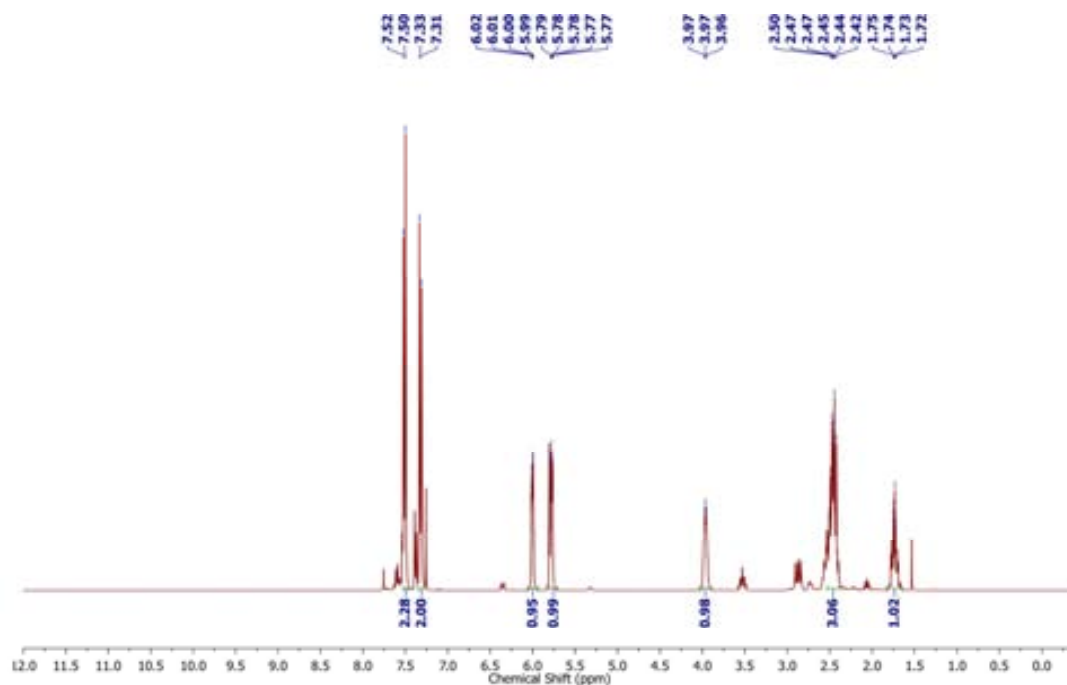


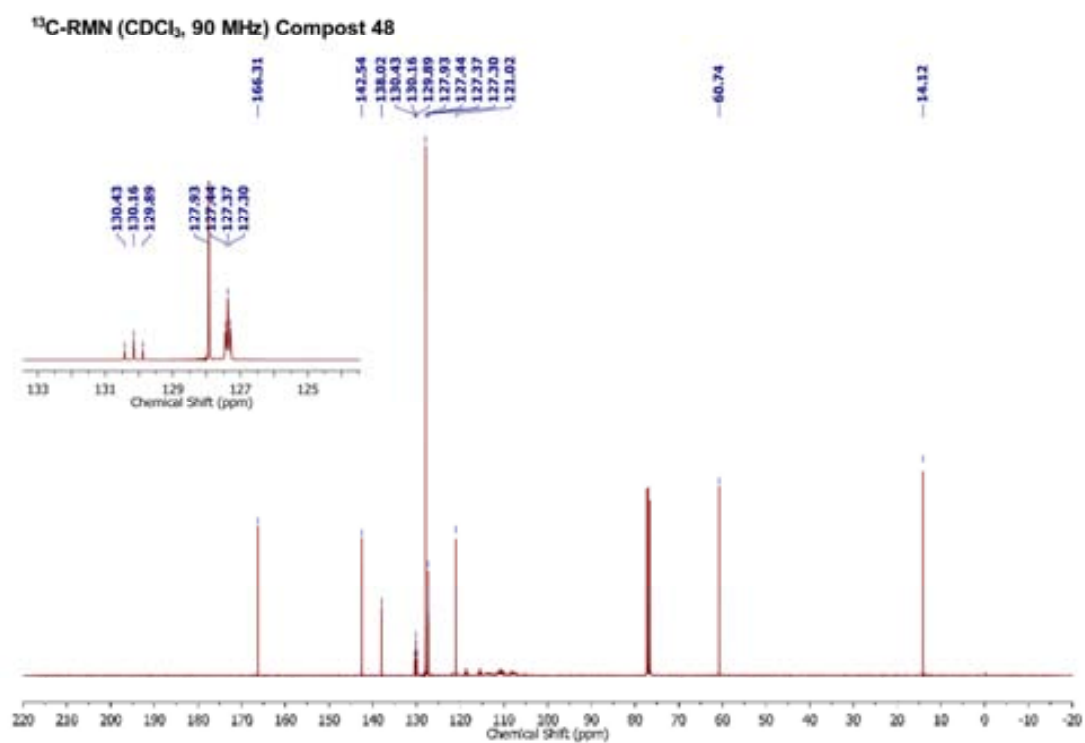
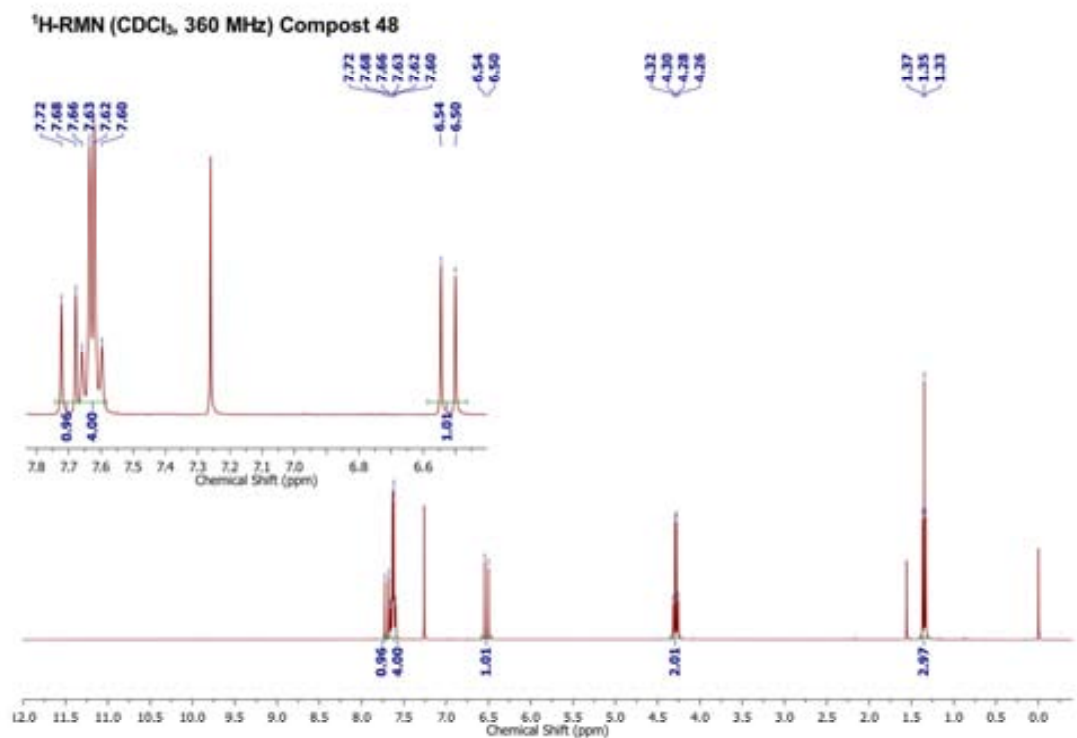


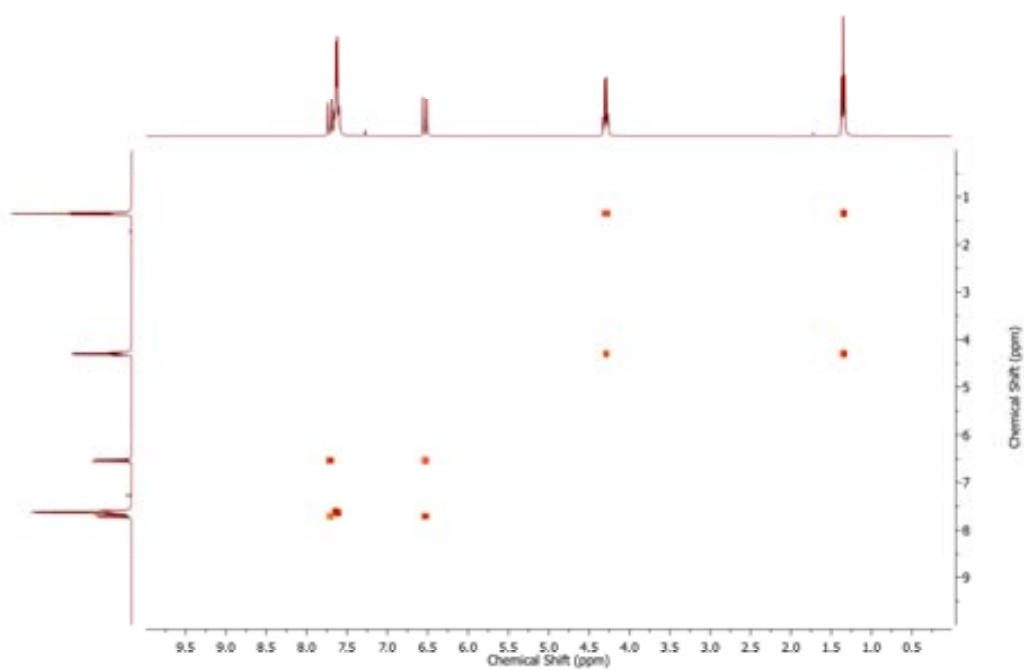
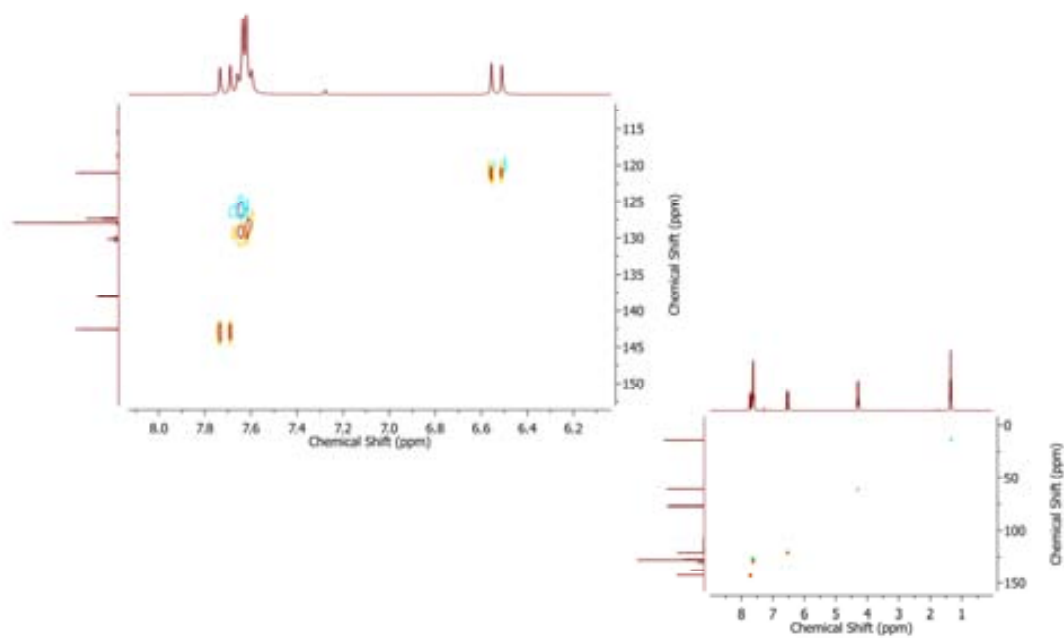
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 46¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) Compost 46

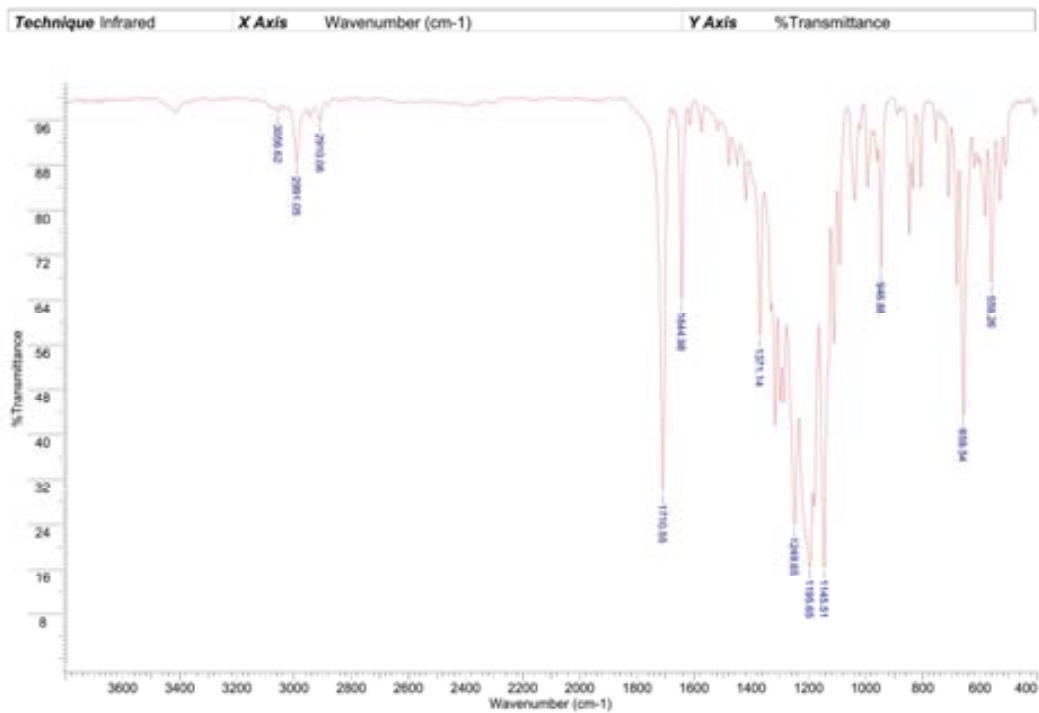
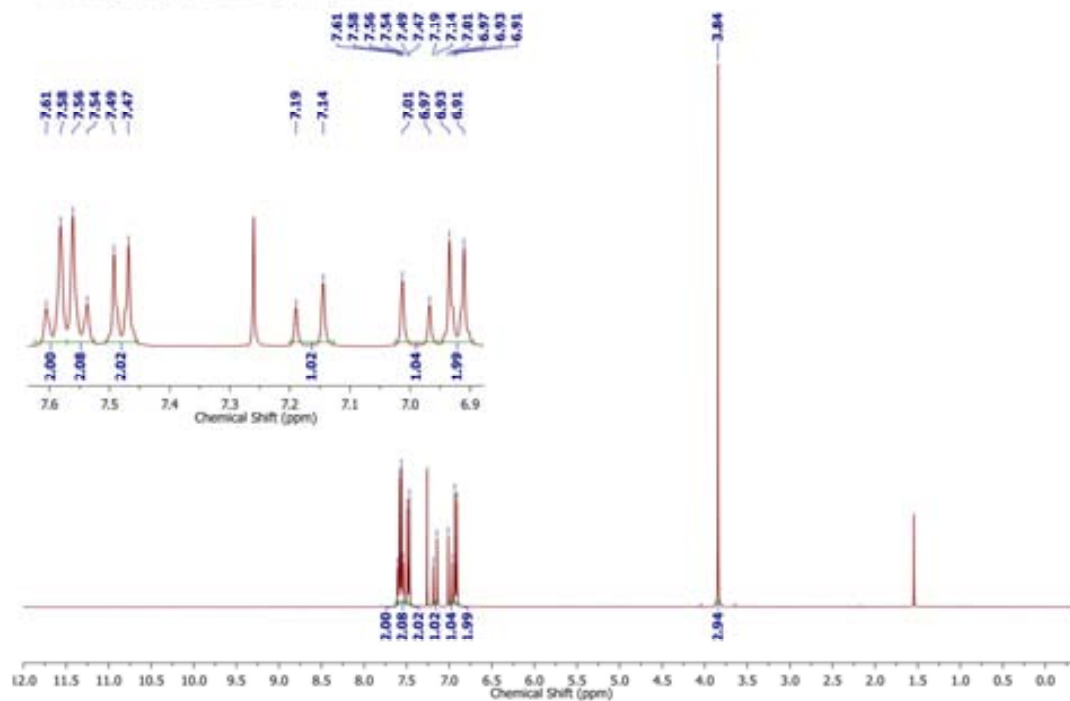


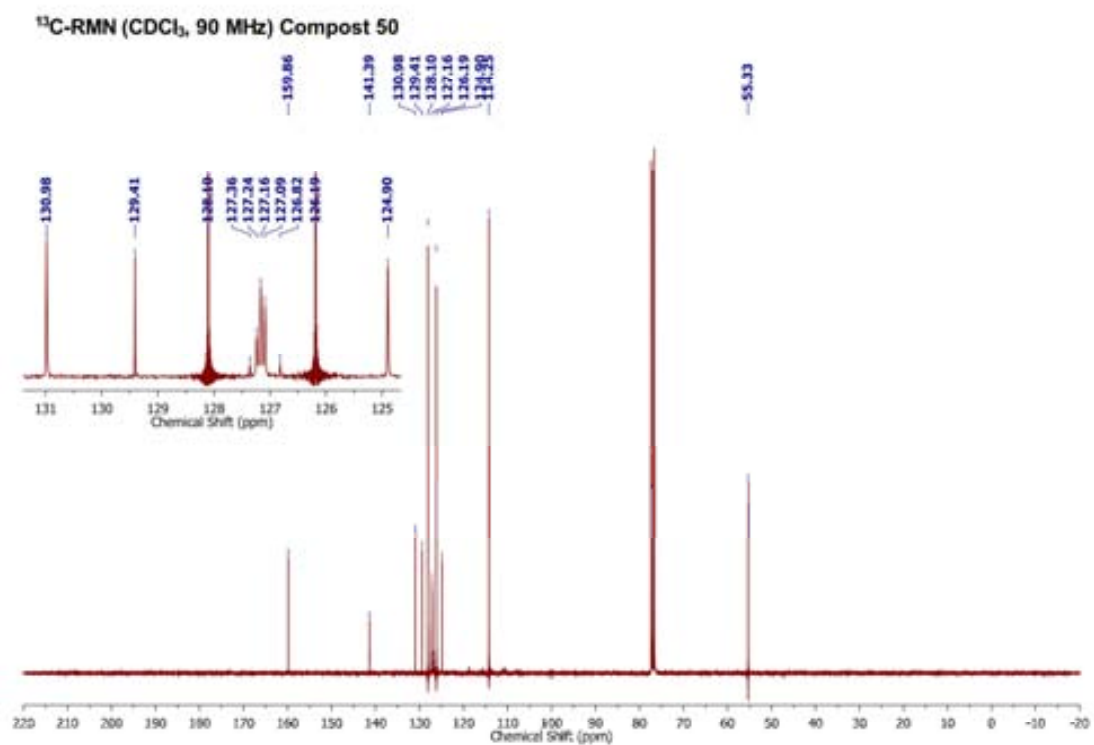
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) Compost 47



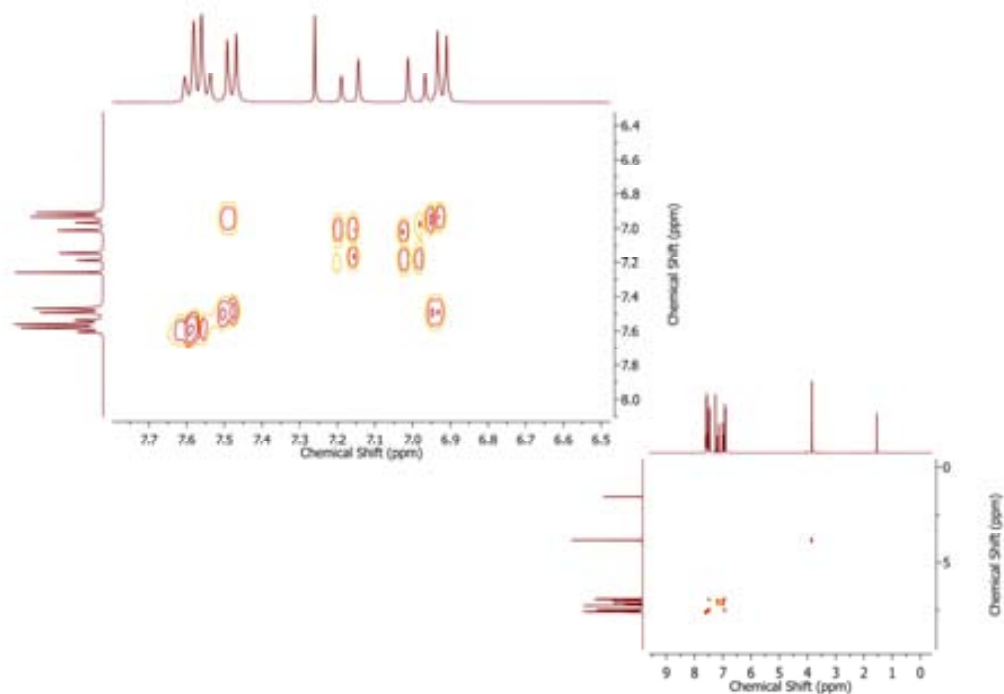


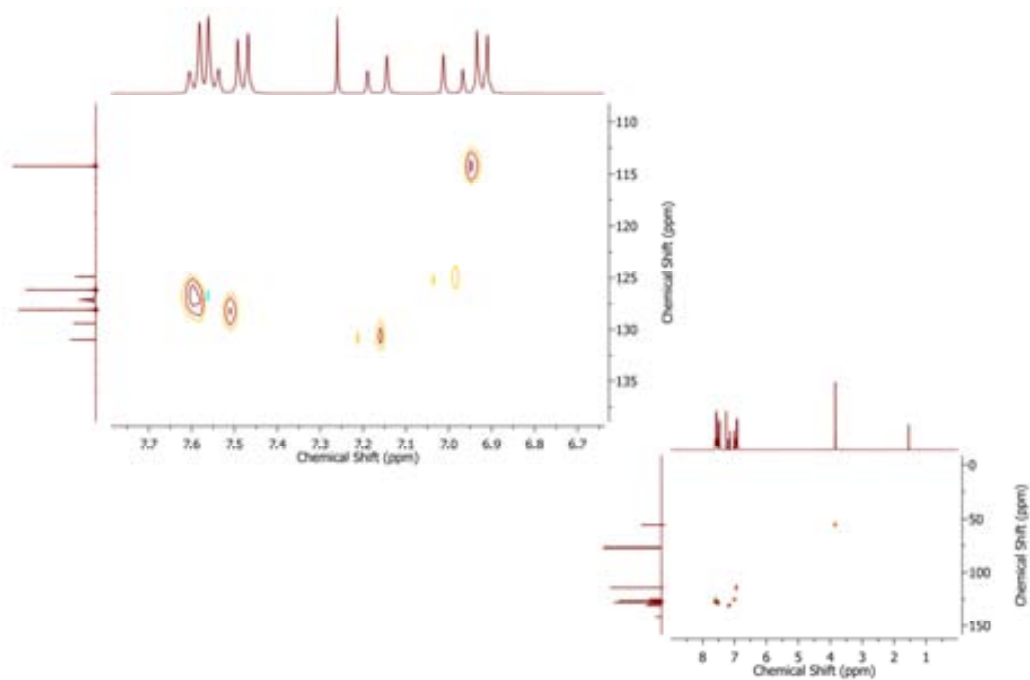
2D COSY RMN (CDCl_3 , 360 MHz) Compost 482D HSQC (editat) RMN (CDCl_3 , 360/90 MHz) Compost 48

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 50

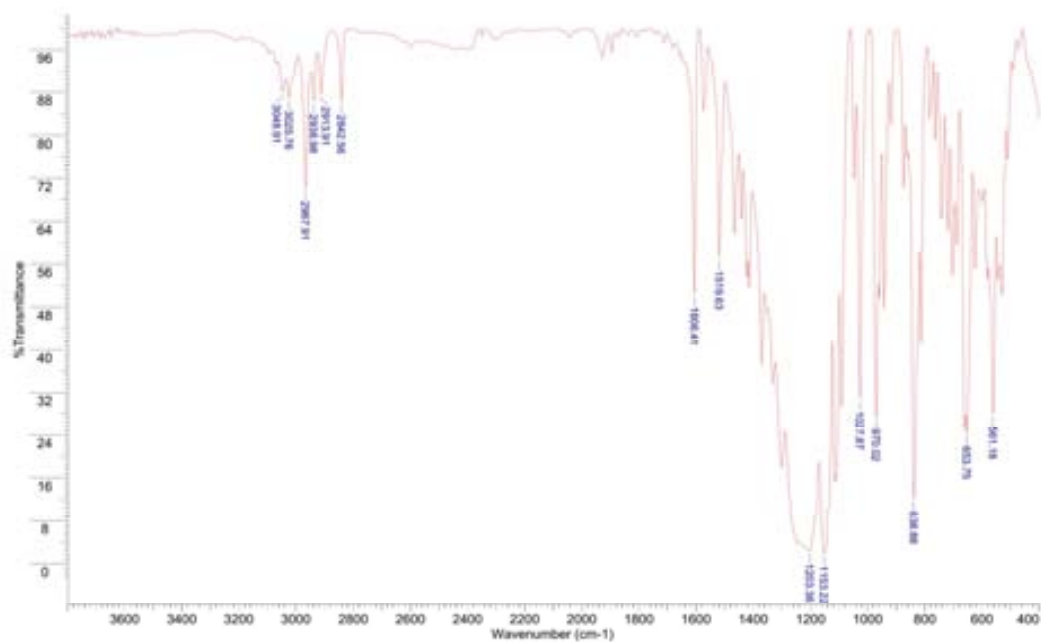


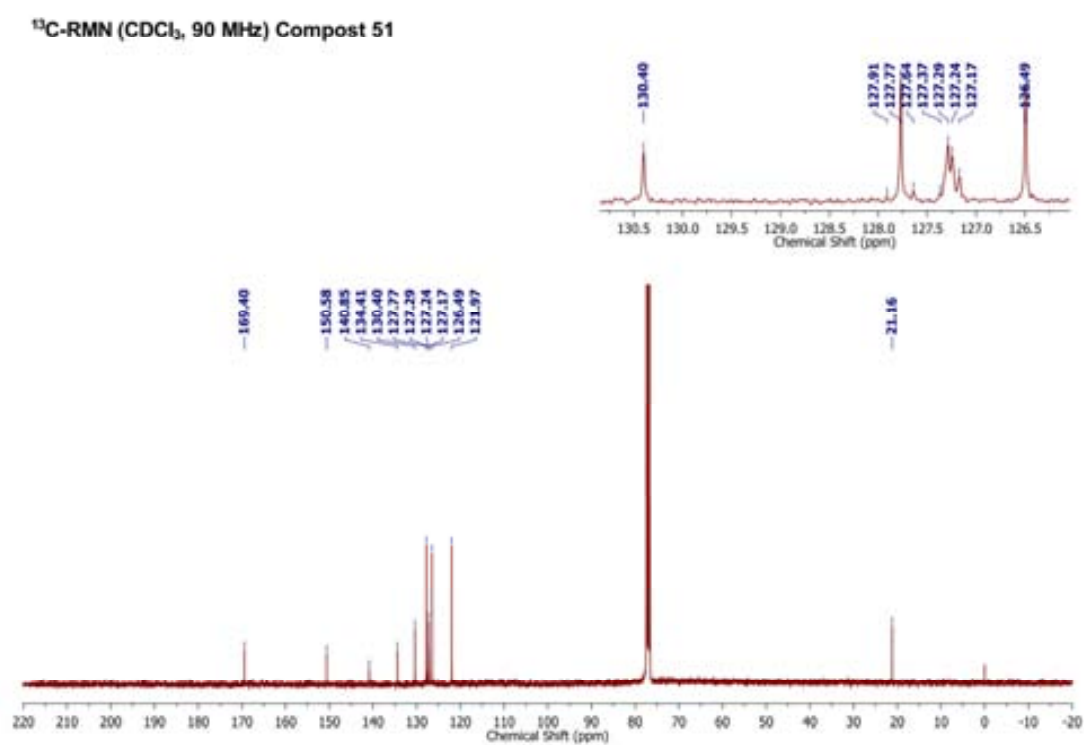
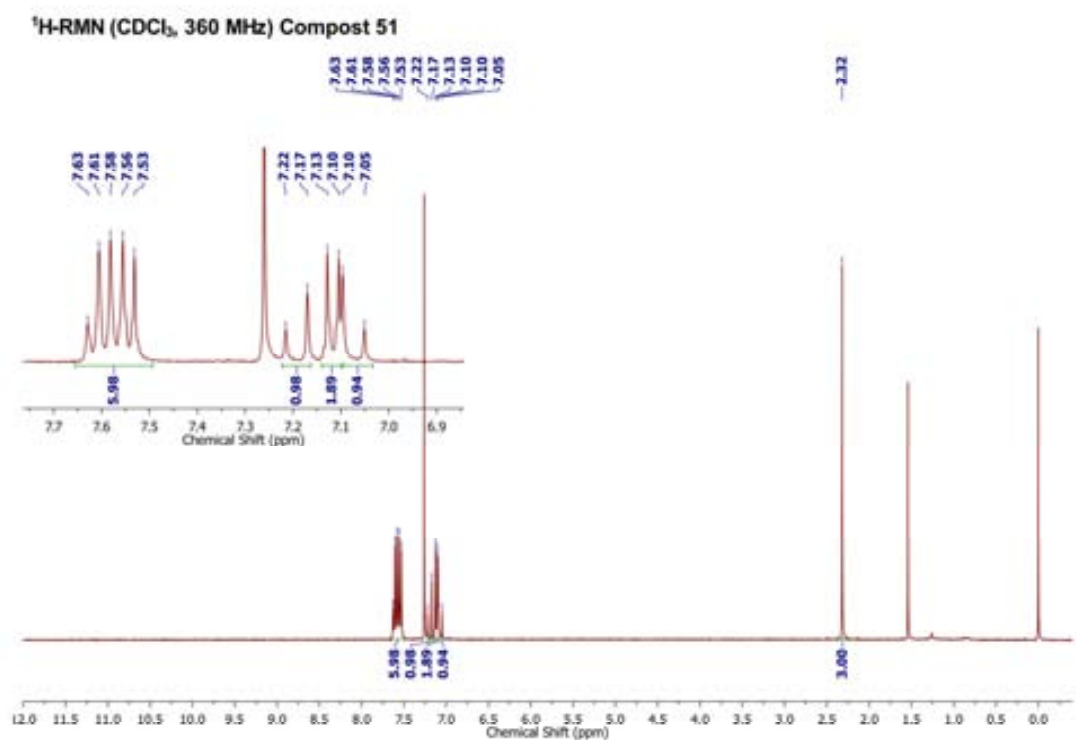
2D COSY RMN (CDCl₃, 400 MHz) Compost 50

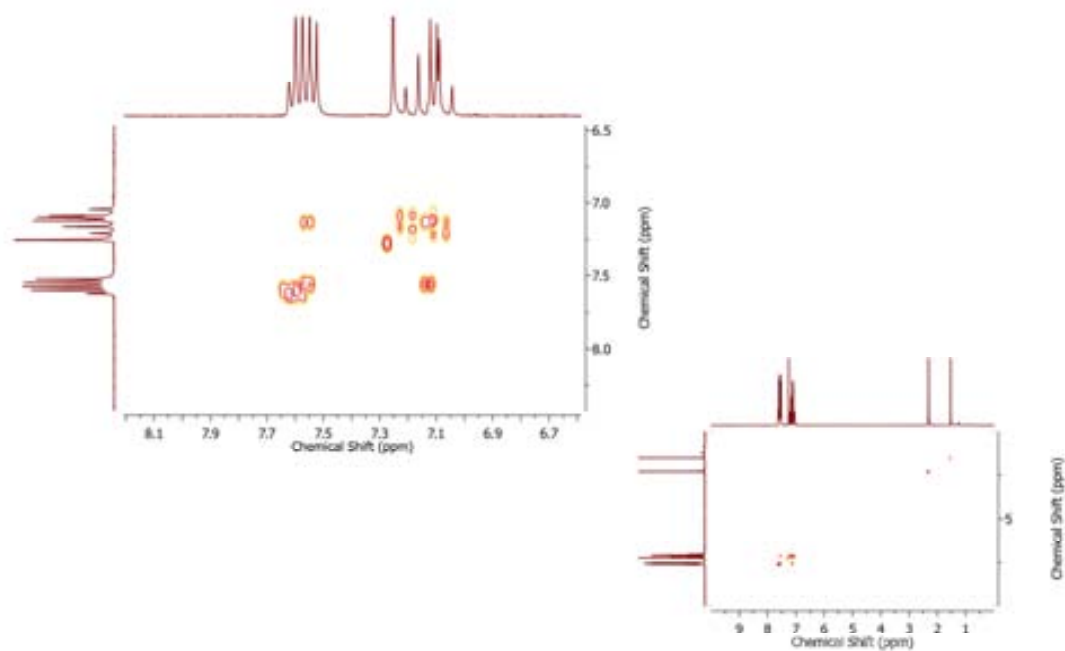
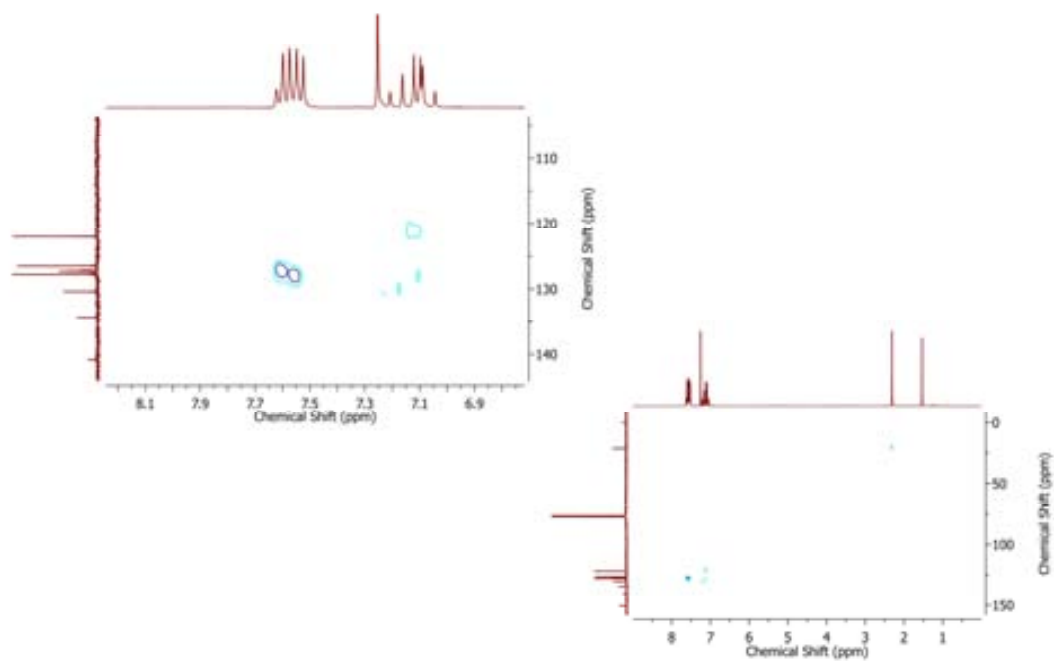


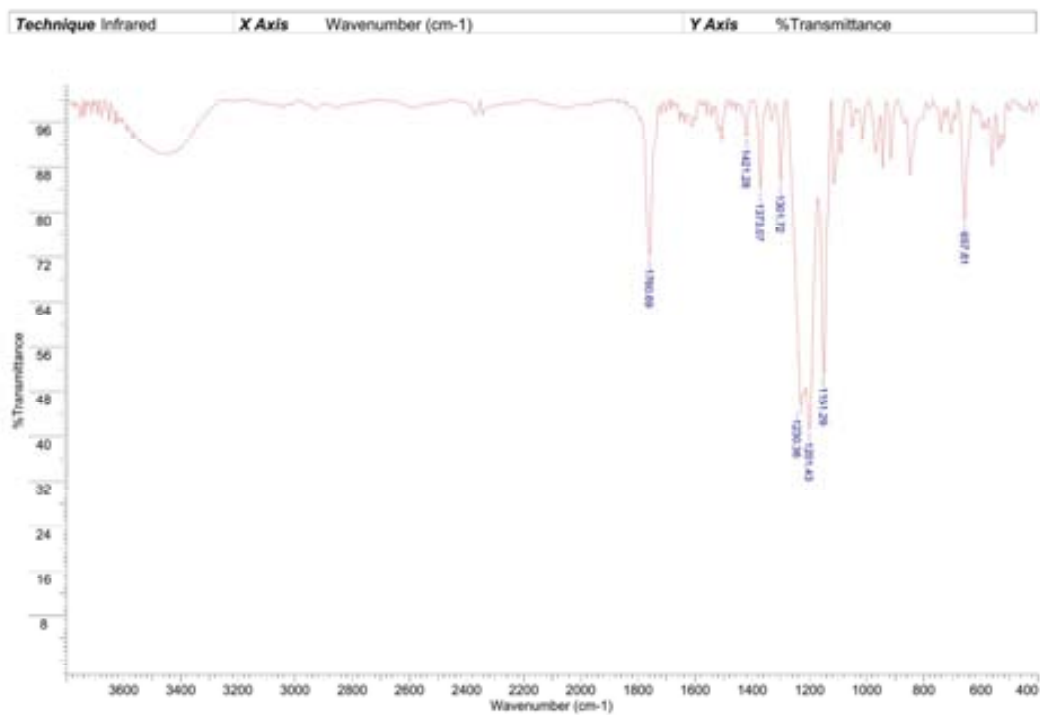
2D HSQC (editat) RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 50

Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	%Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	----------------

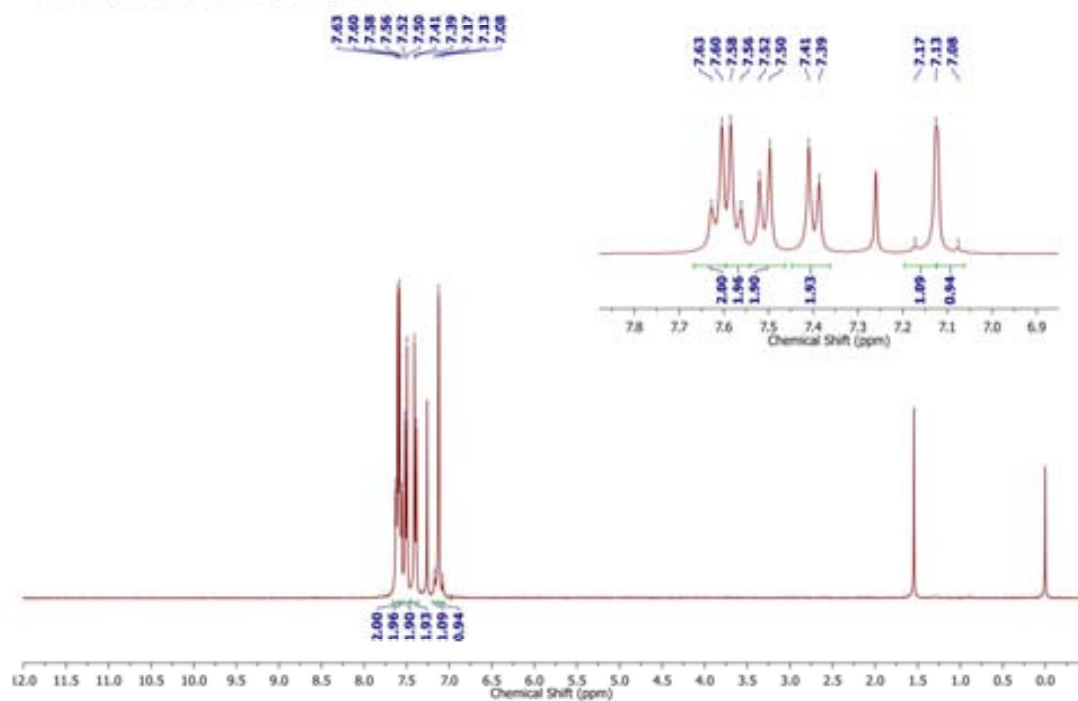


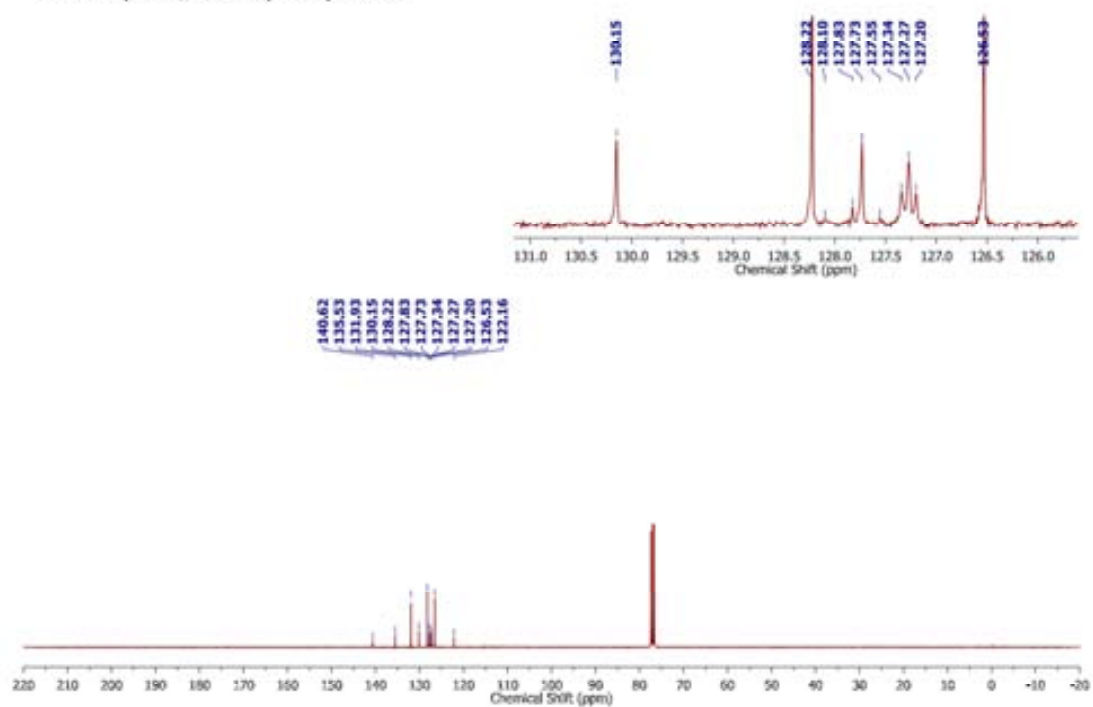
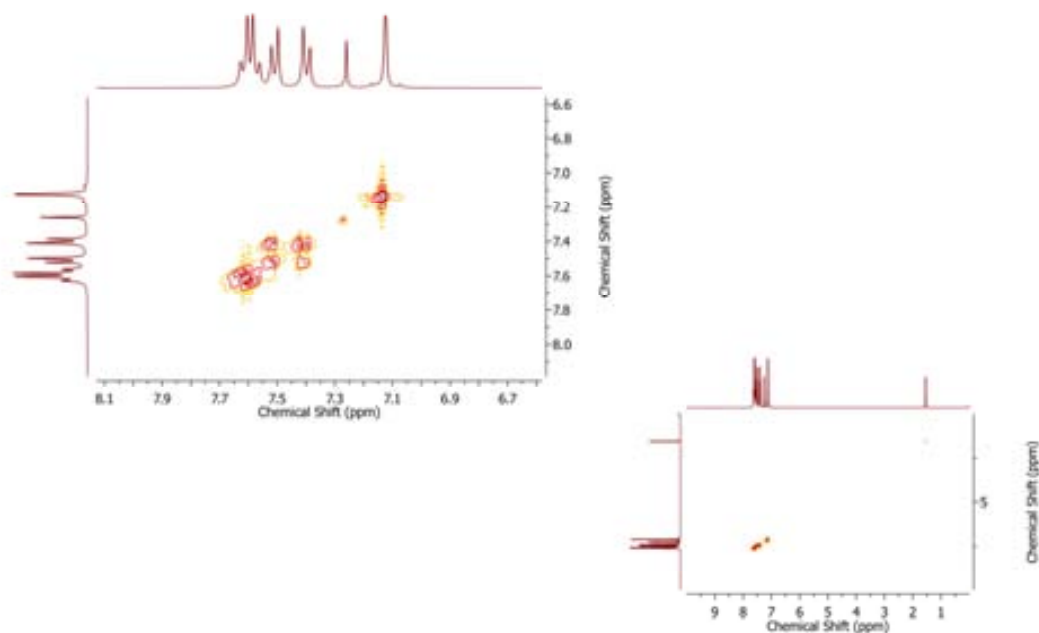


2D COSY RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 512D HSQC (editat) RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 51

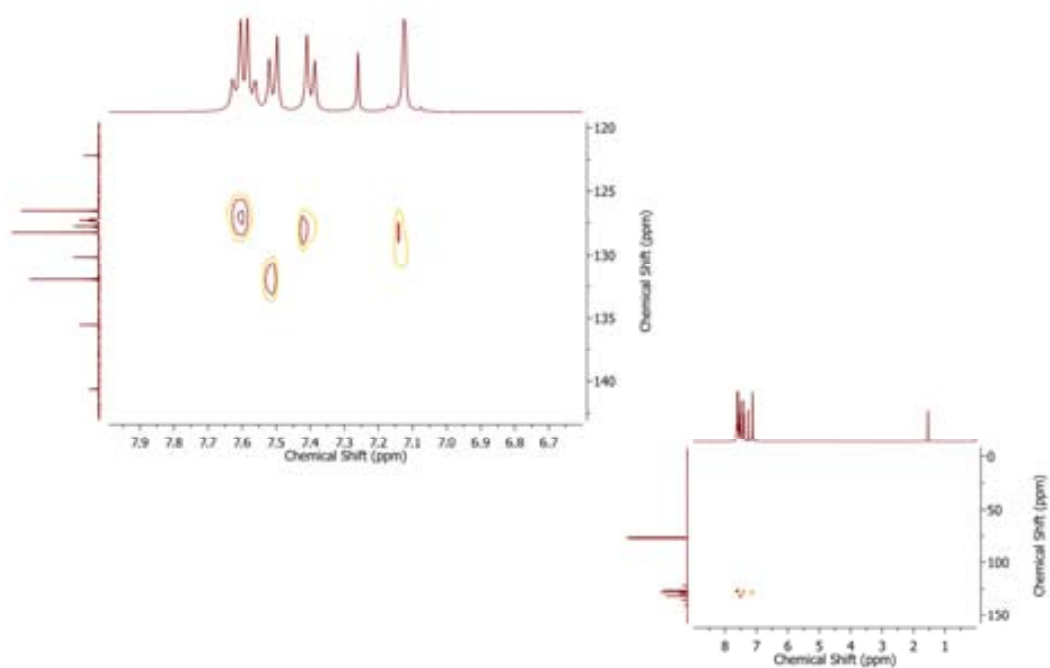


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 52

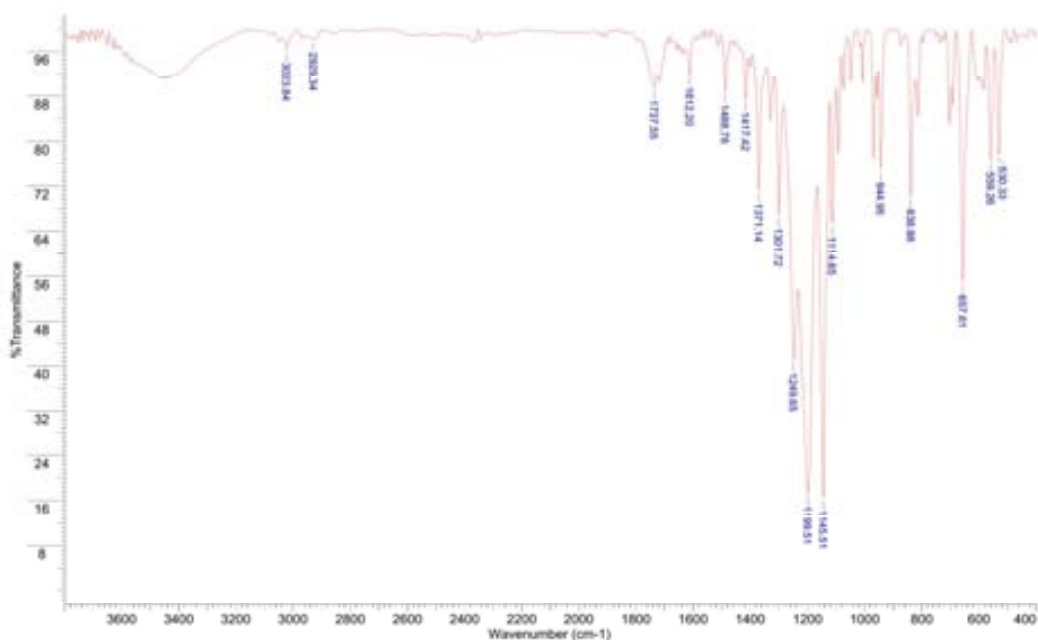


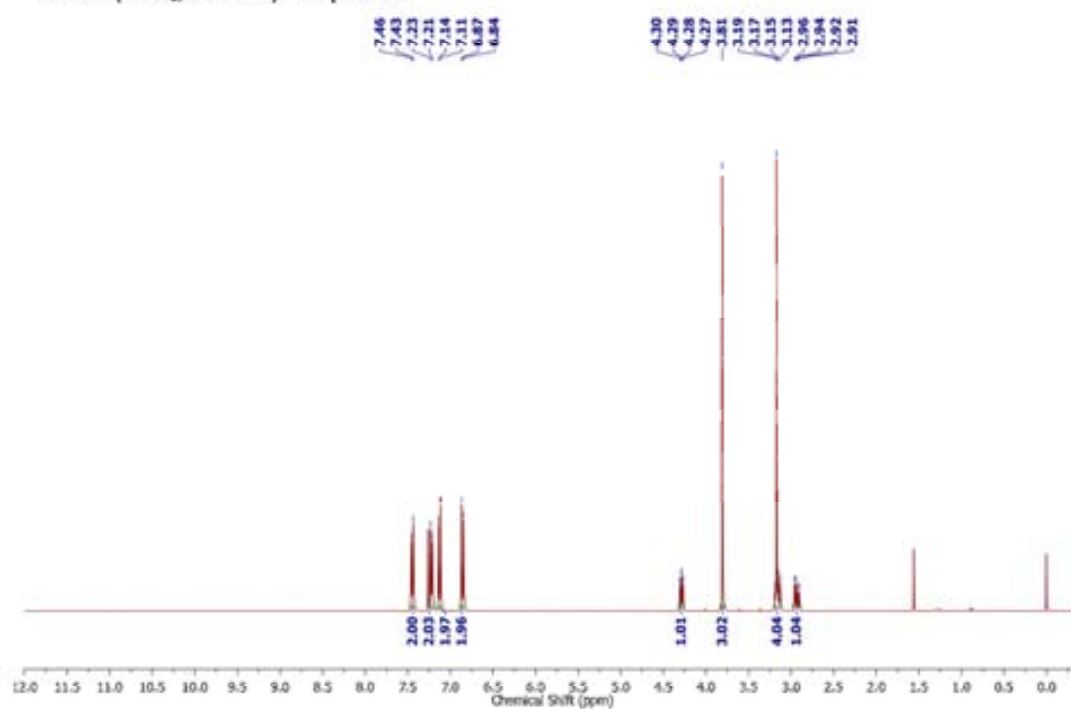
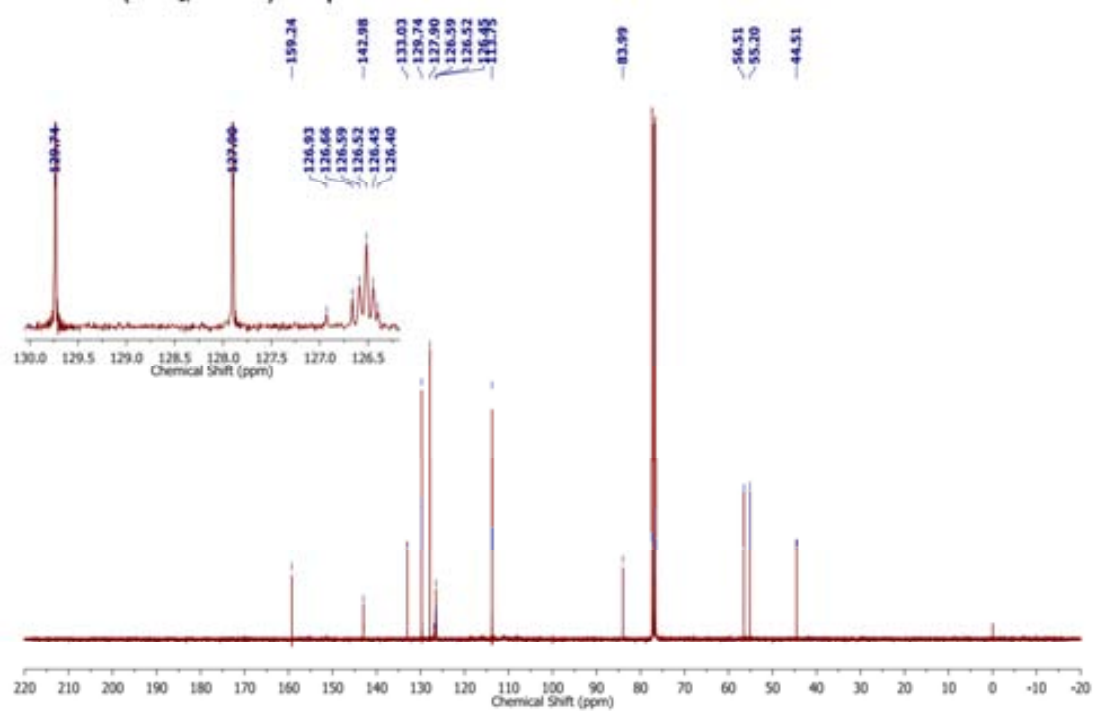
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 90 MHz) Compost 522D COSY RMN (CDCl_3 , 360 MHz) Compost 52

2D HSQC RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 52

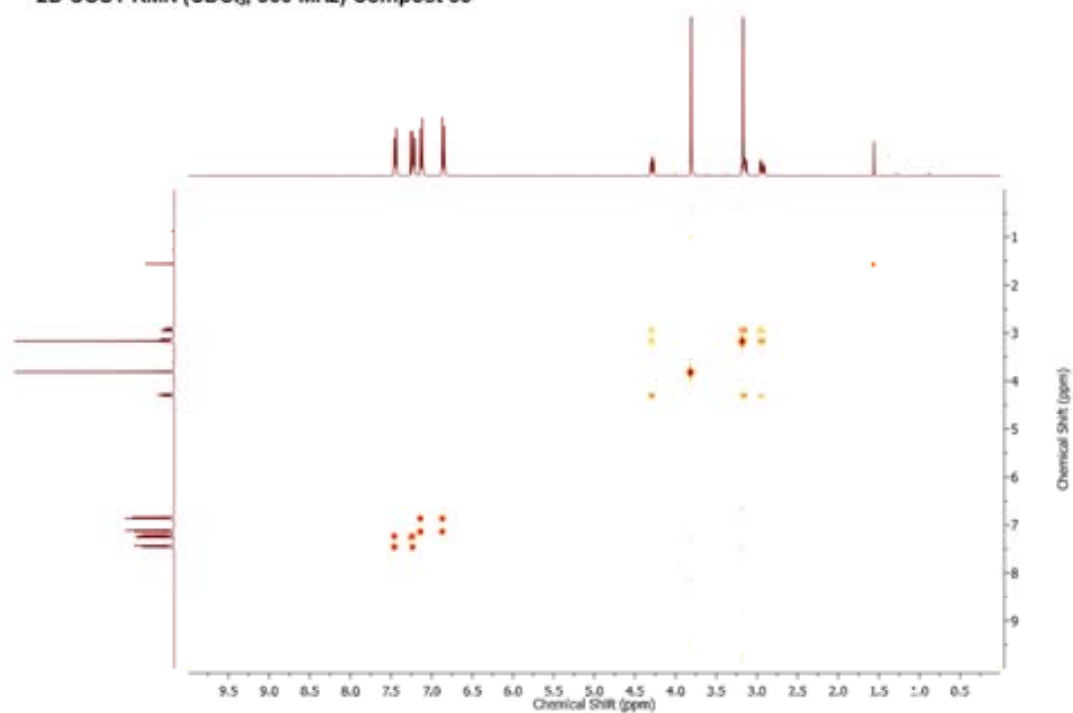


Technique Infrared X Axis Wavenumber (cm-1) Y Axis %Transmittance

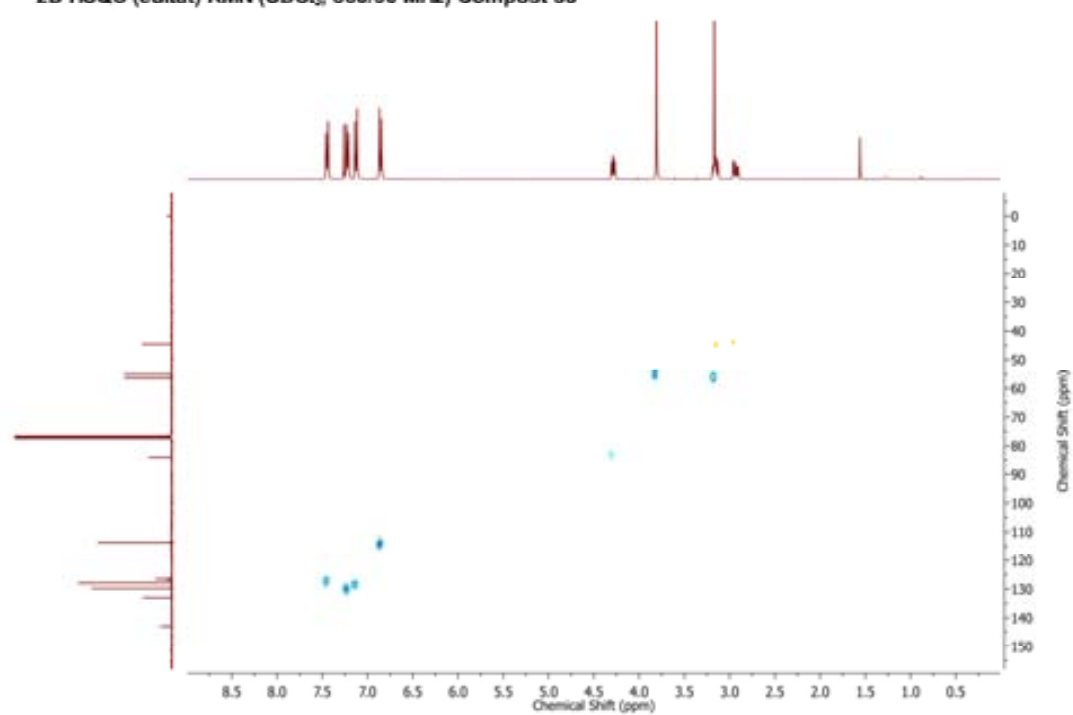


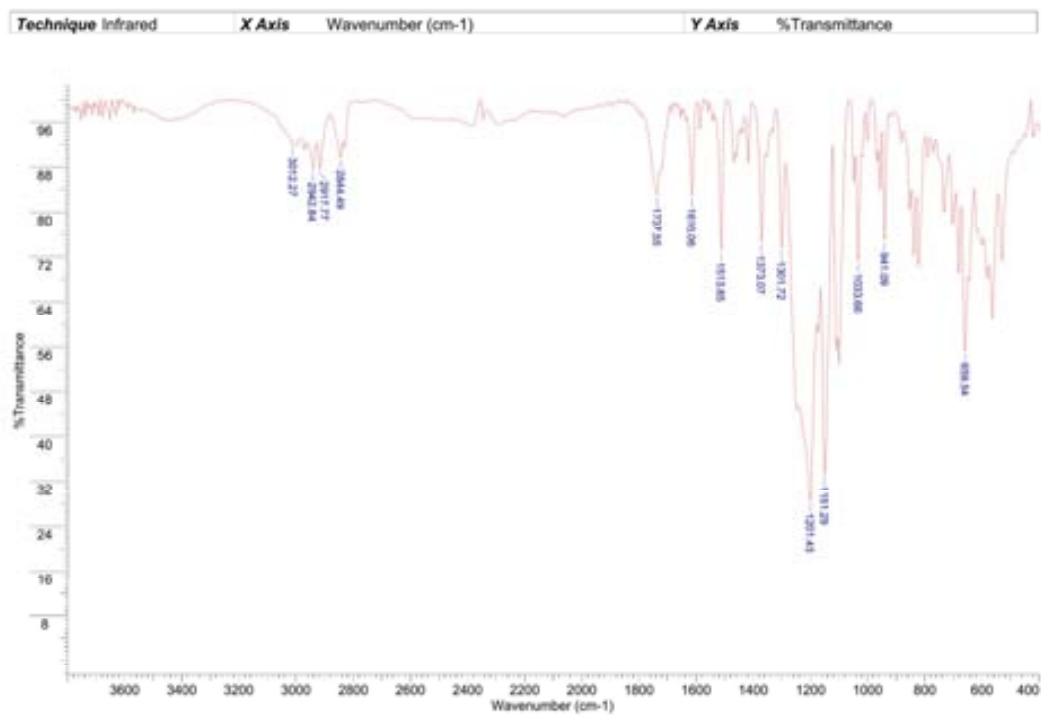
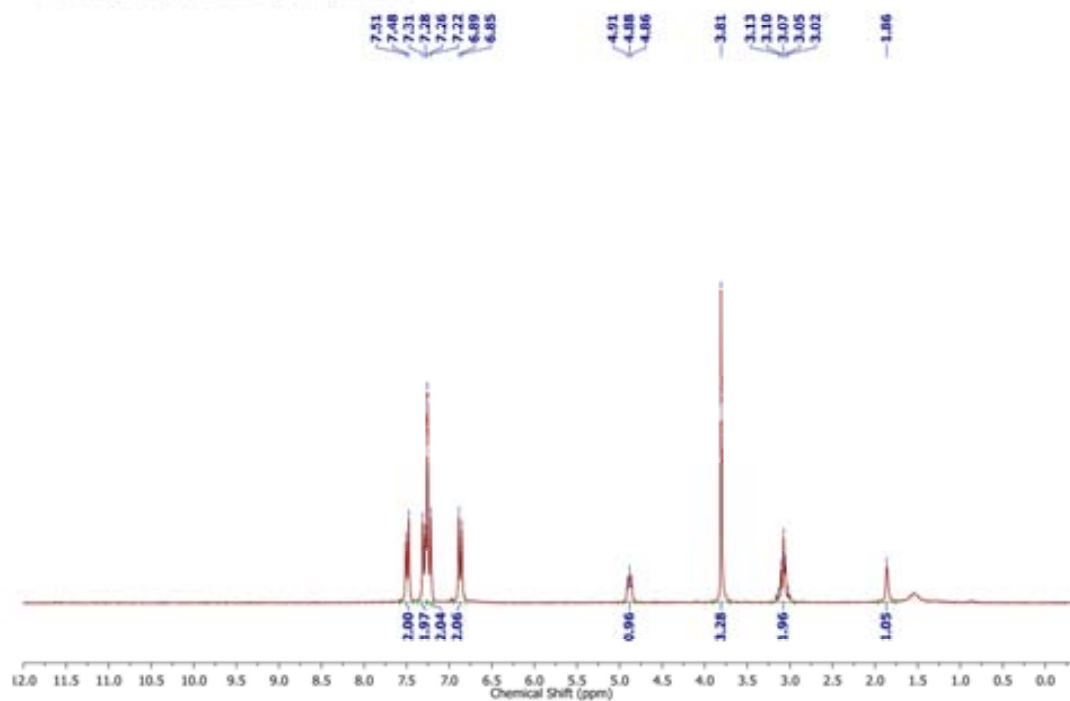
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 53¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) Compost 53

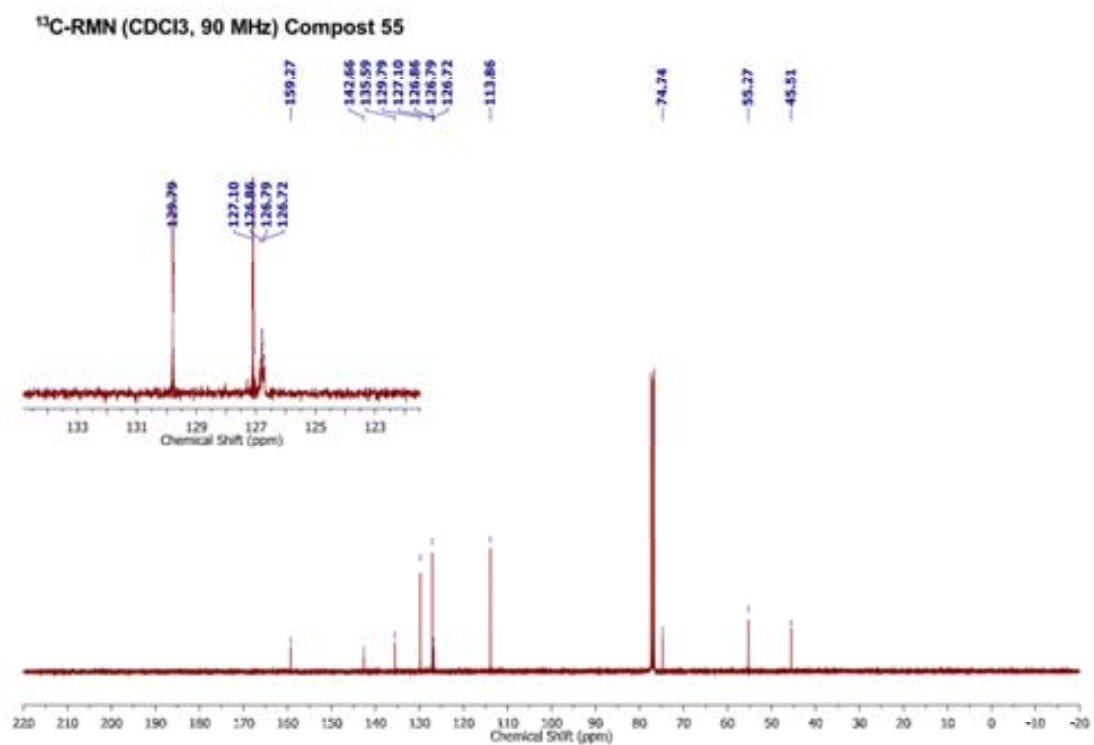
2D COSY RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 53



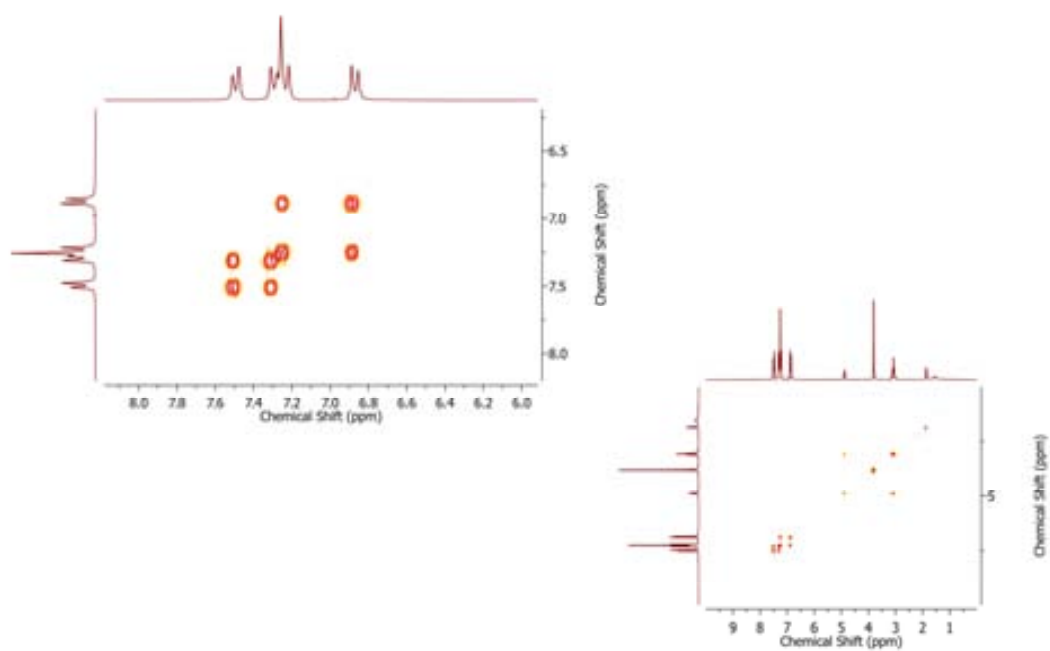
2D HSQC (editat) RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 53

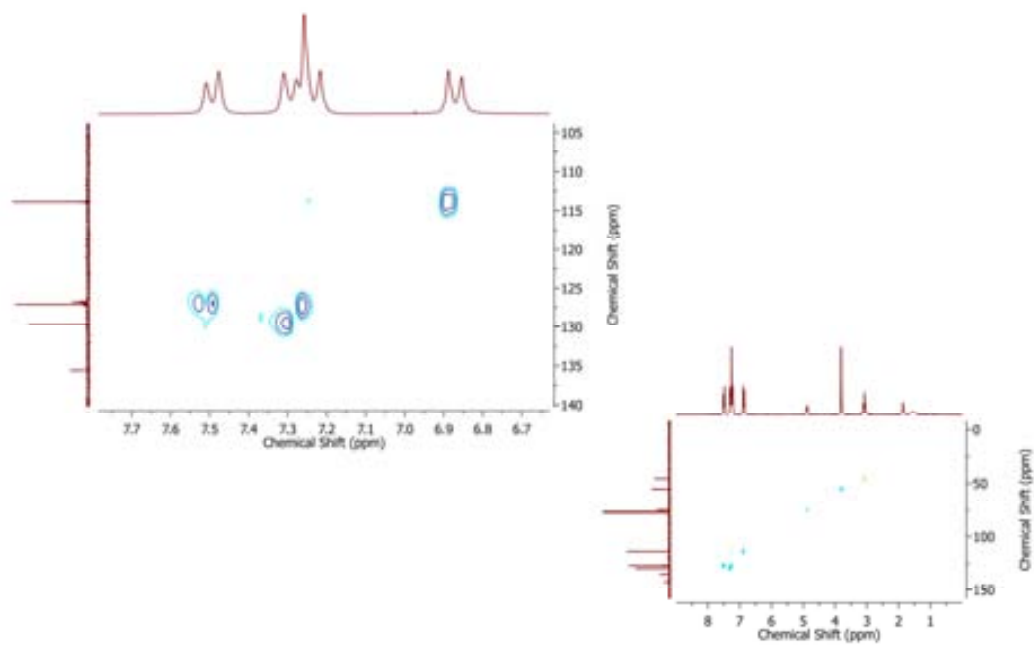


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 55

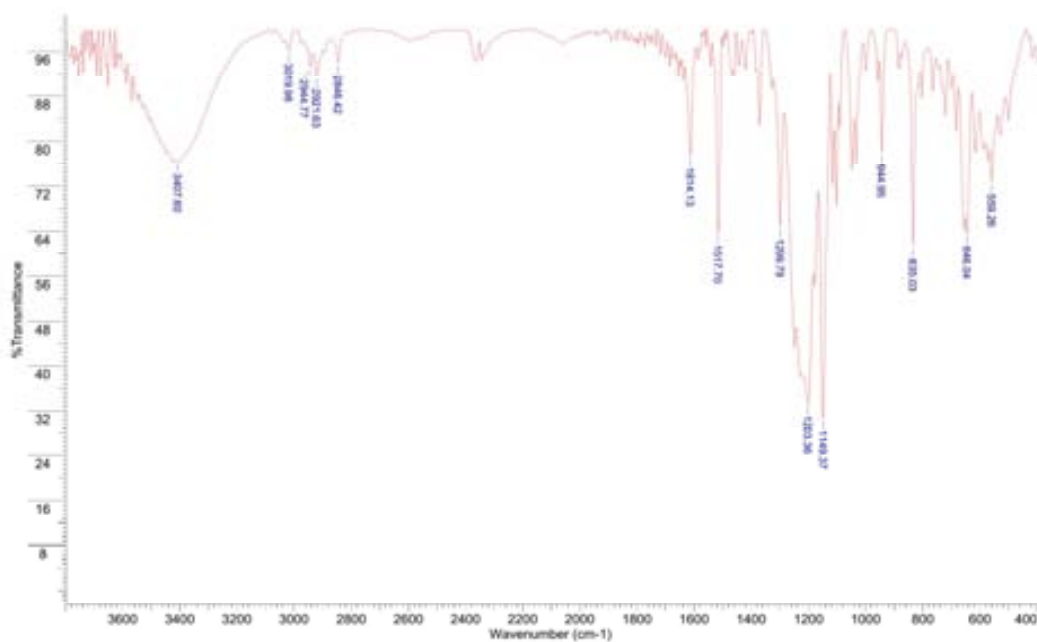


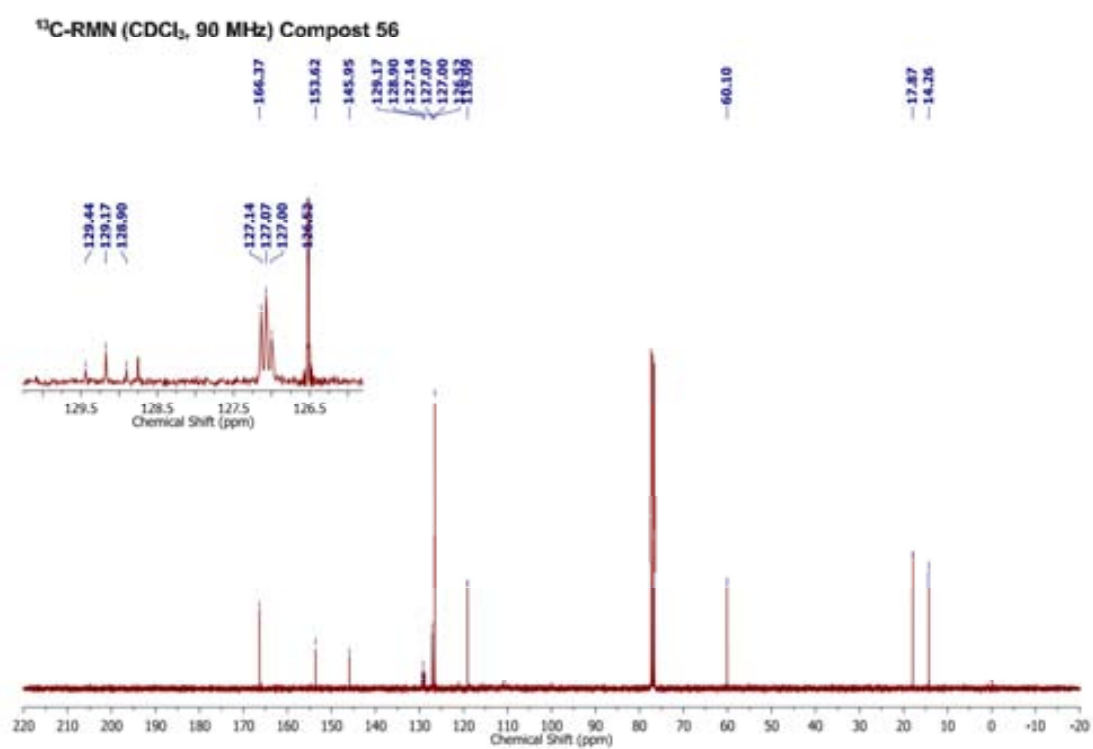
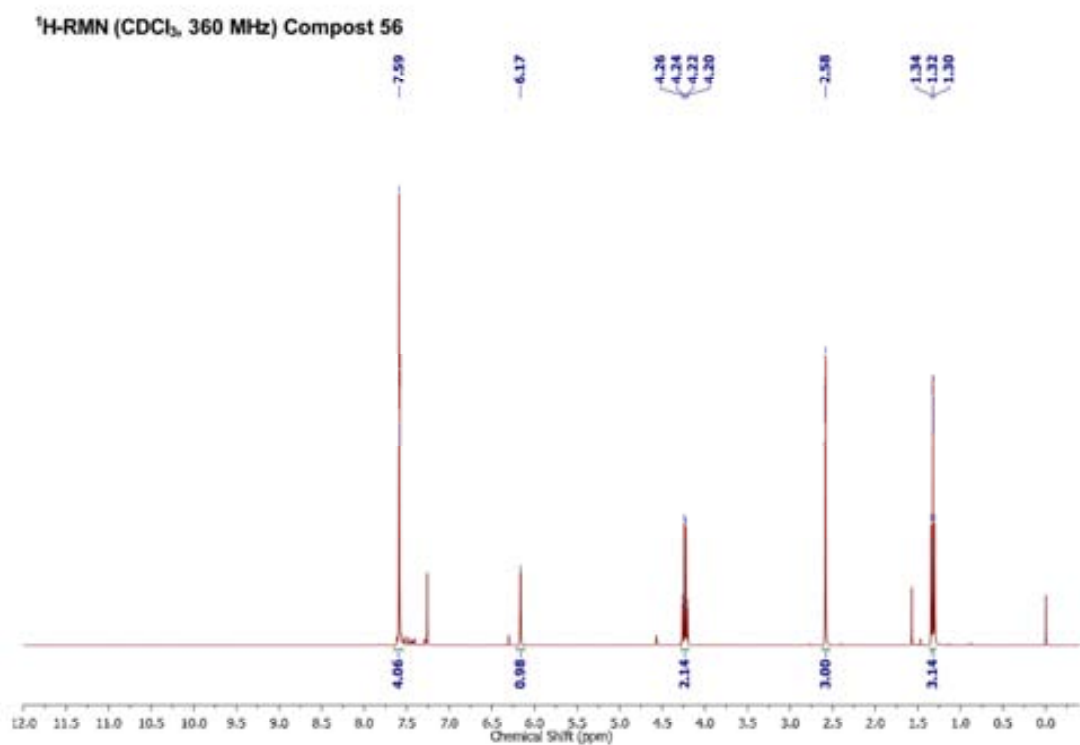
2D COSY RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 55

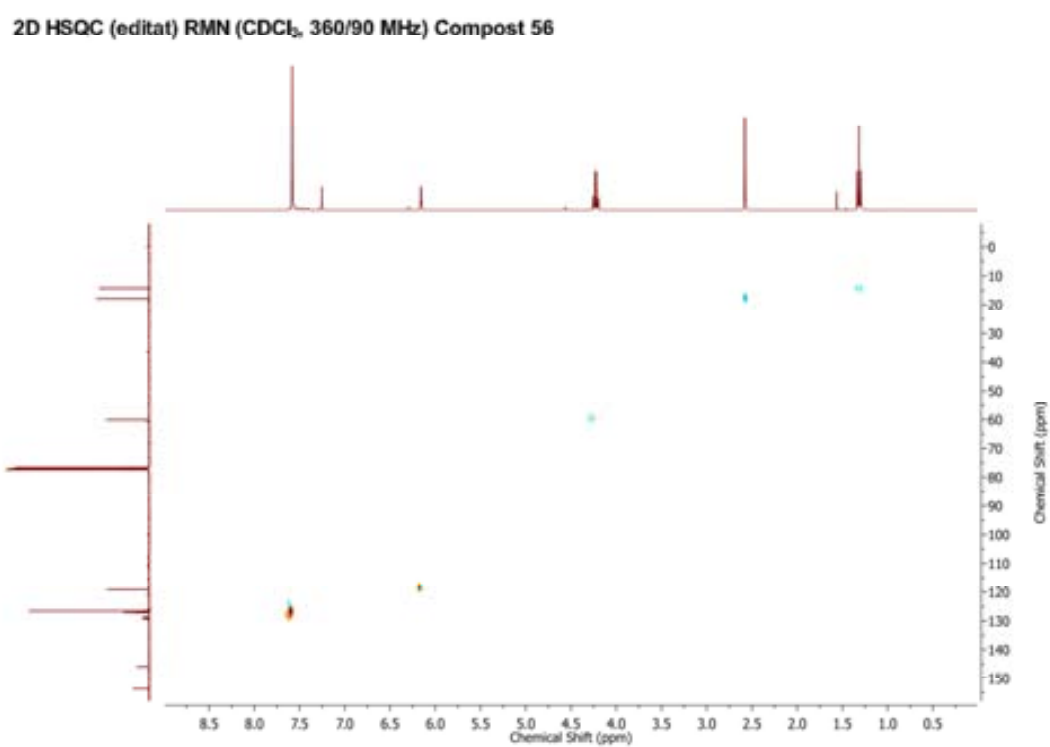
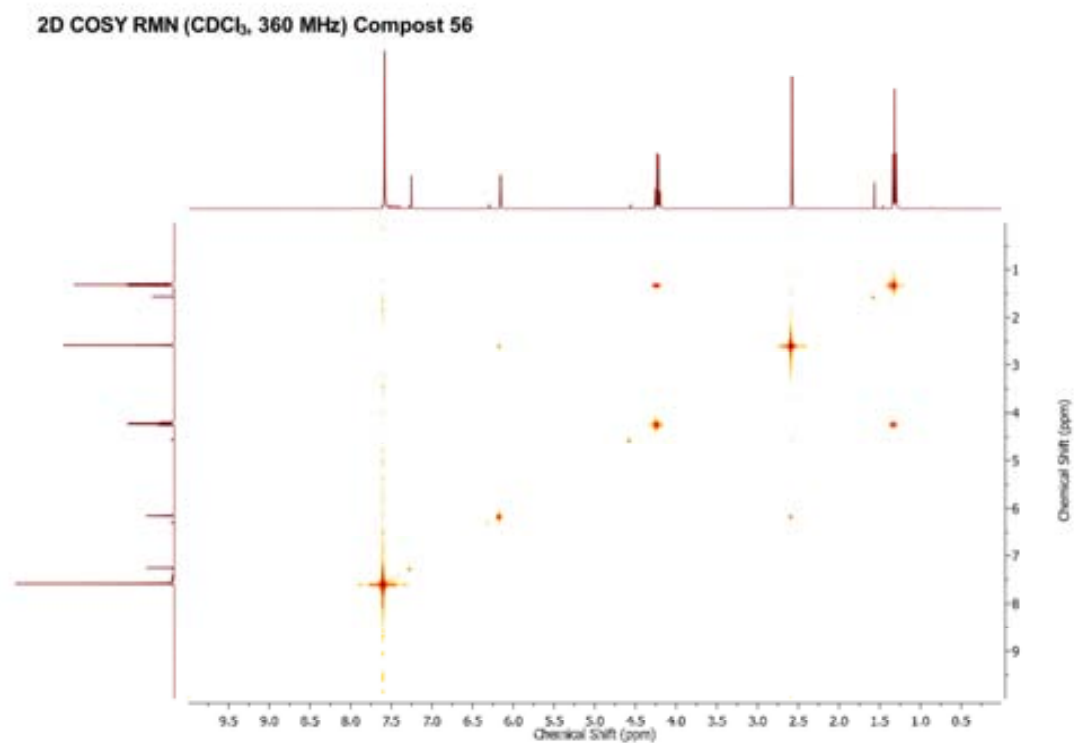


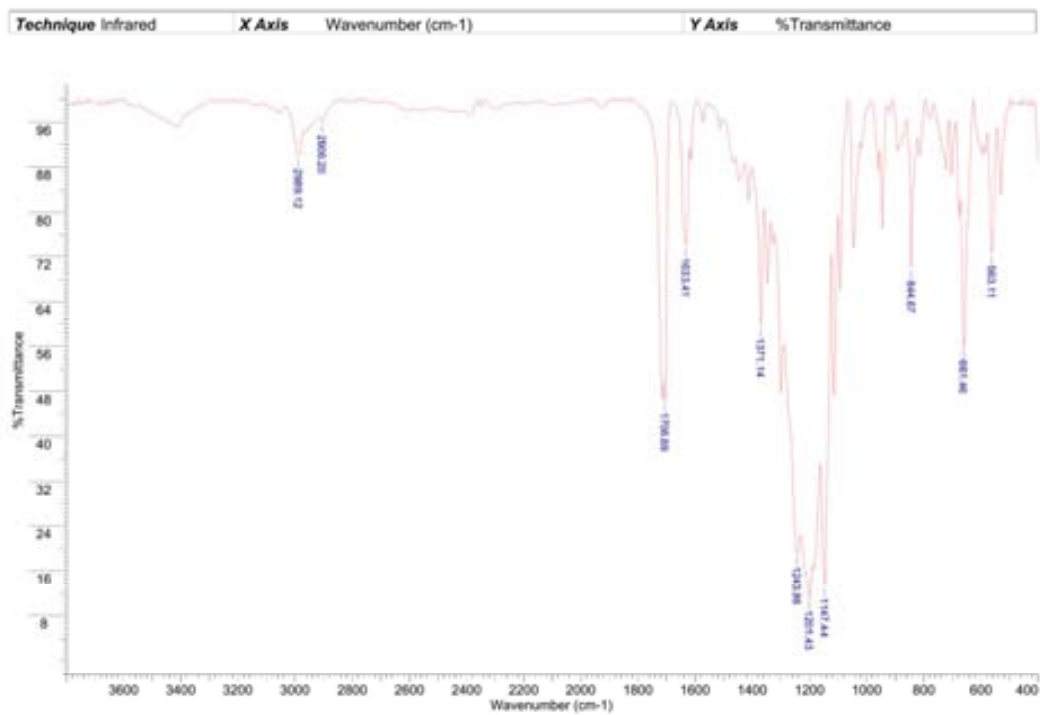
2D HSQC (editat) RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 55

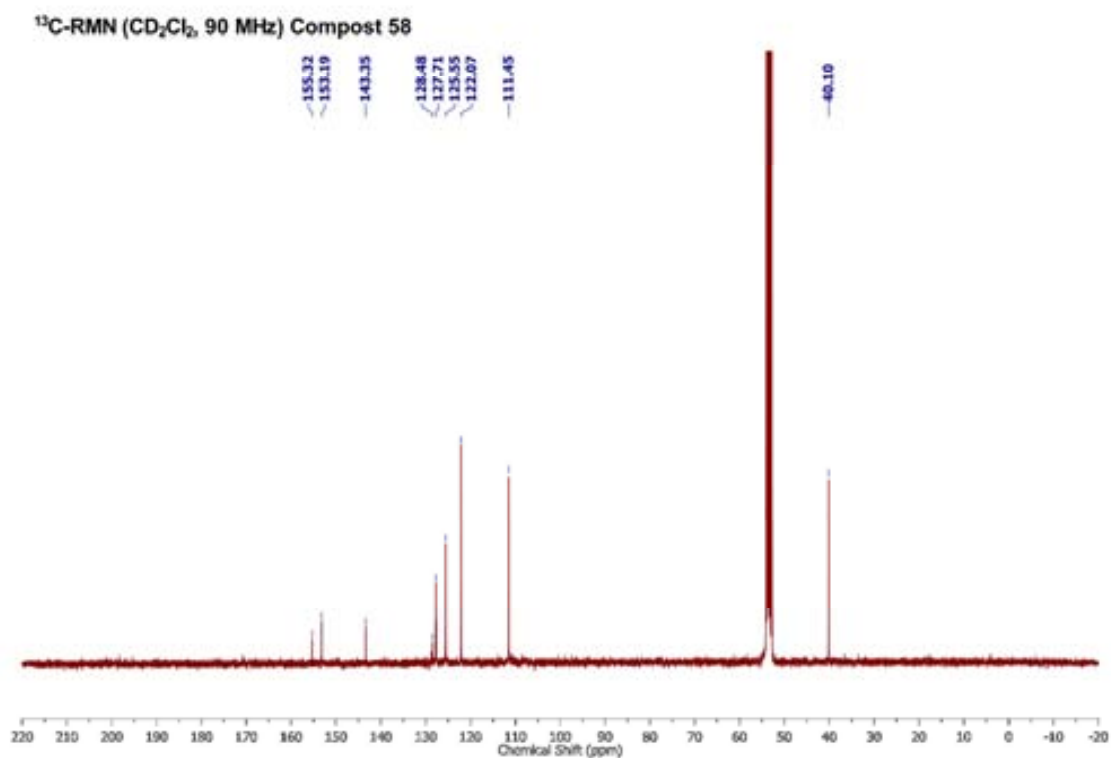
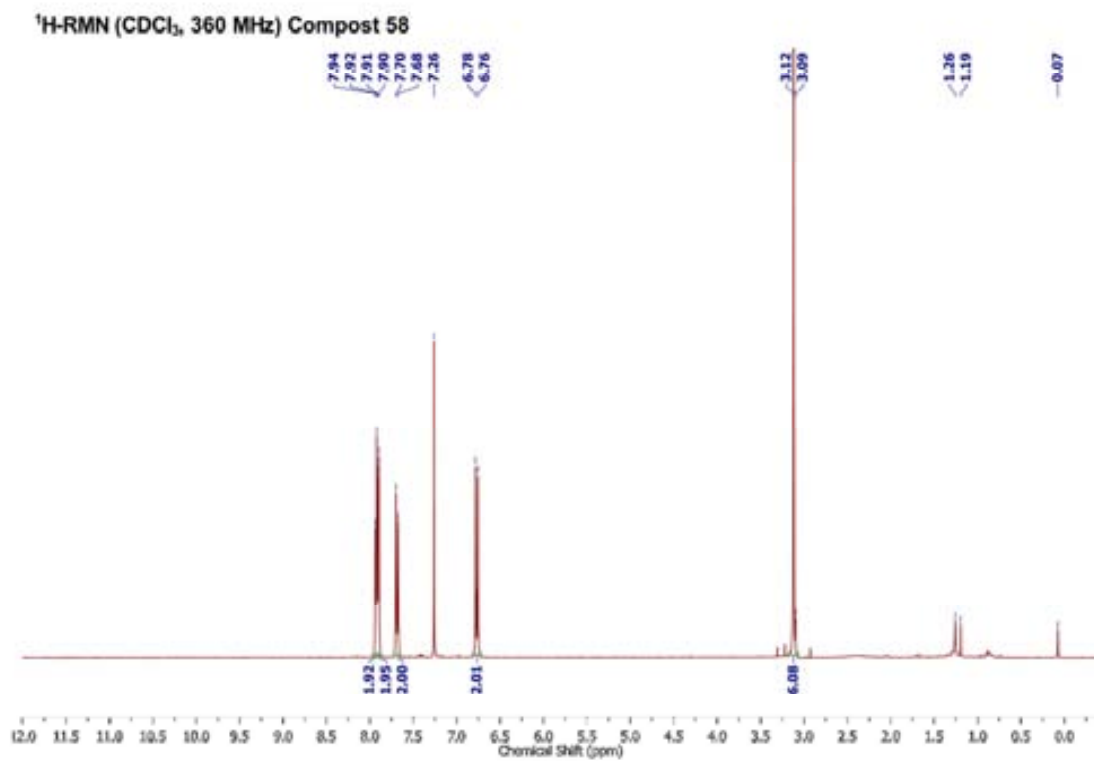
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis	%Transmittance
-----------	----------	--------	--------------------------------	--------	----------------

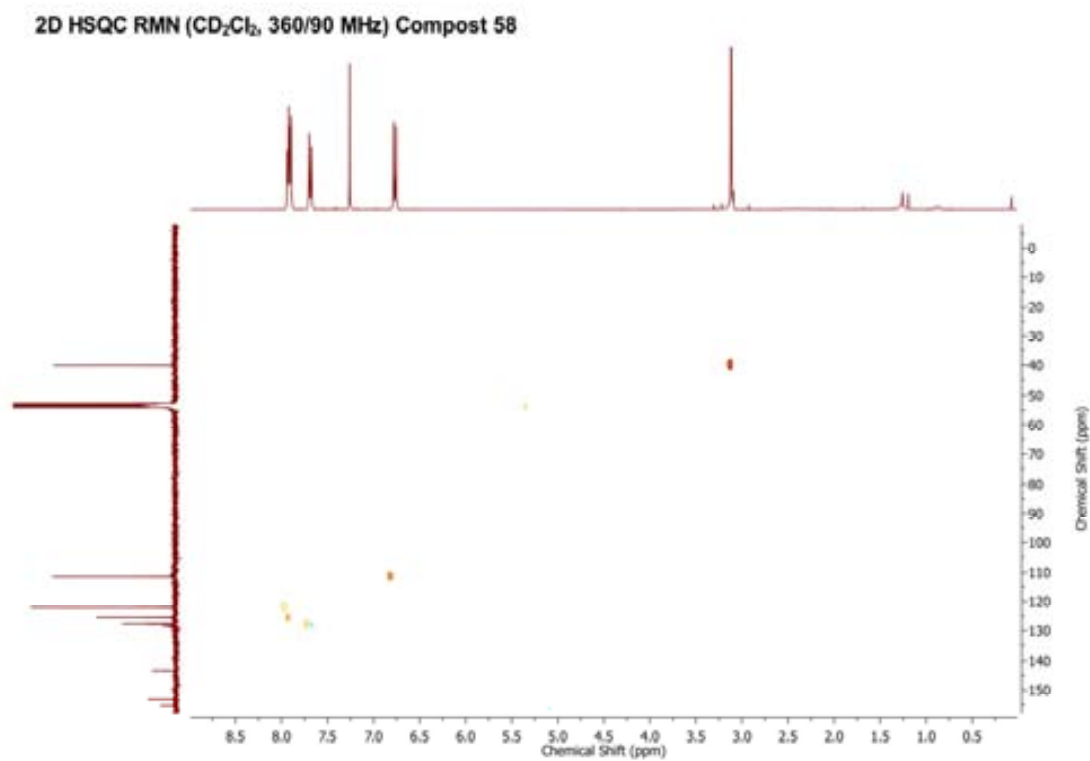




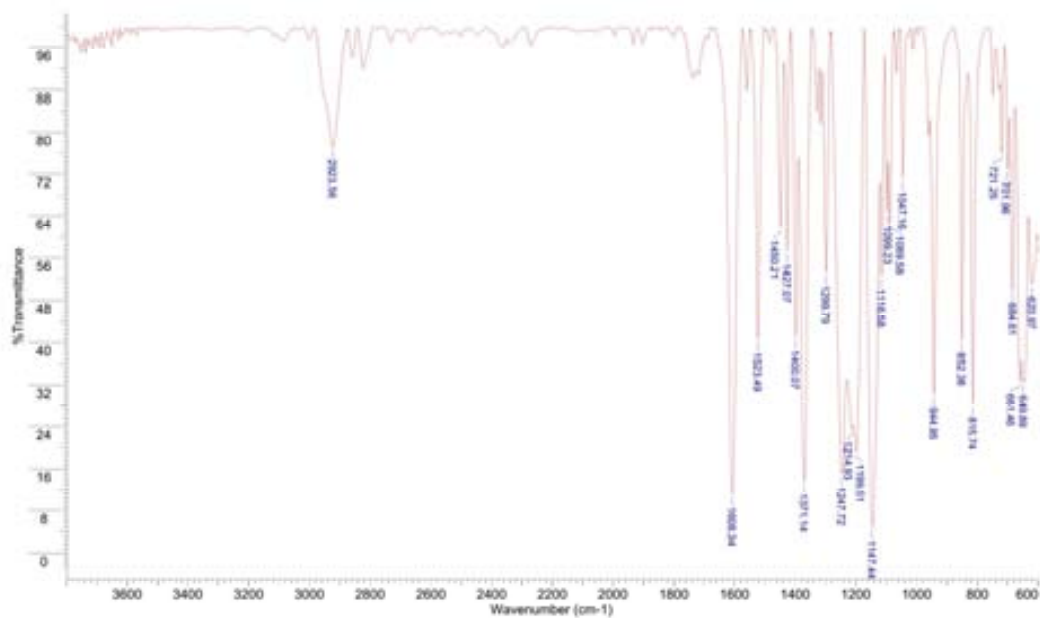


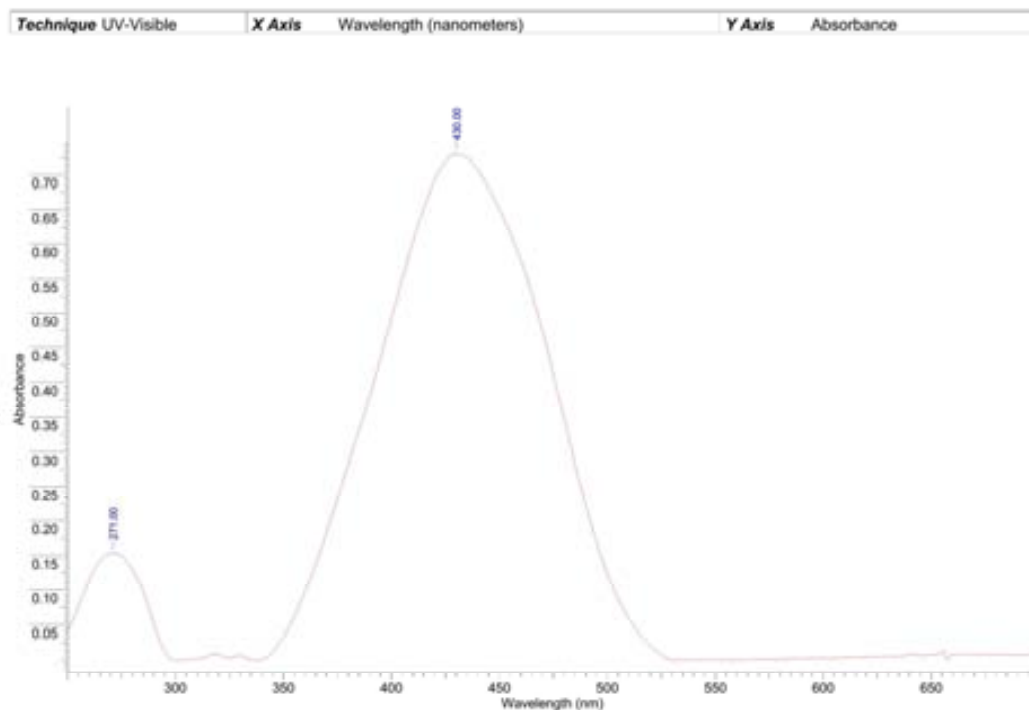




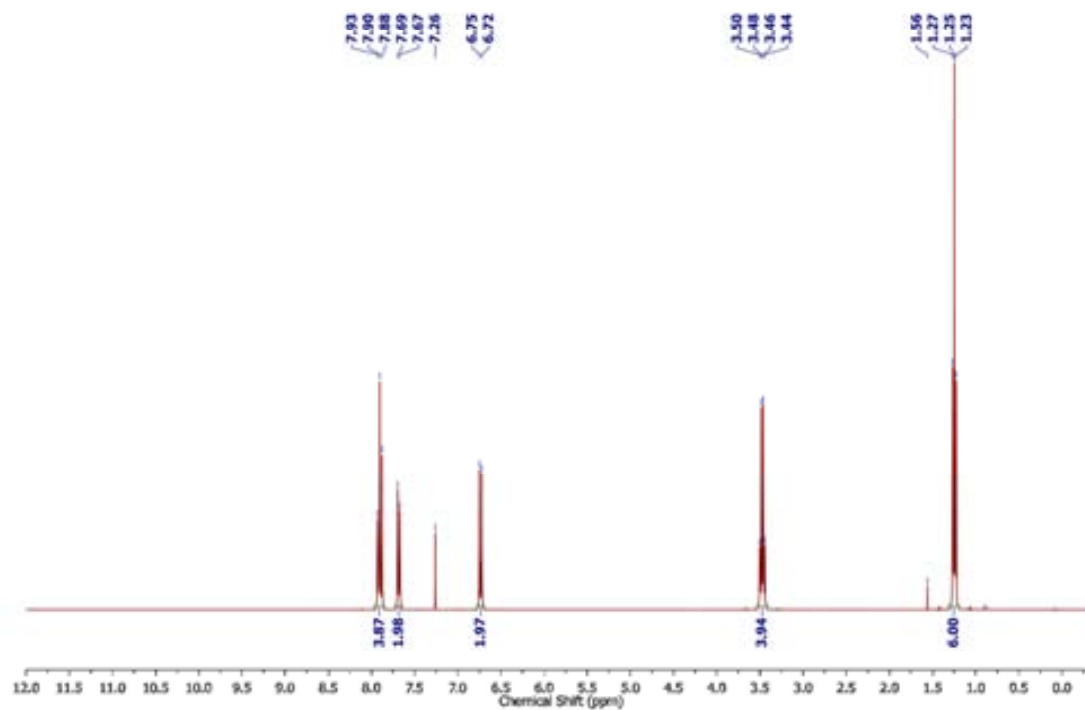


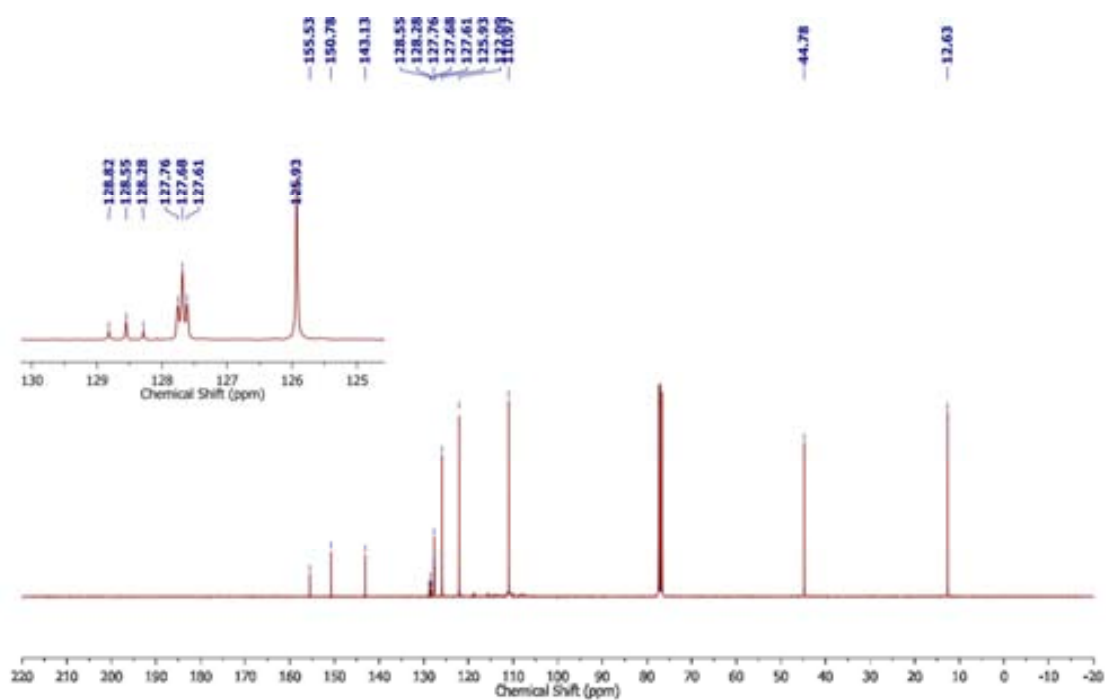
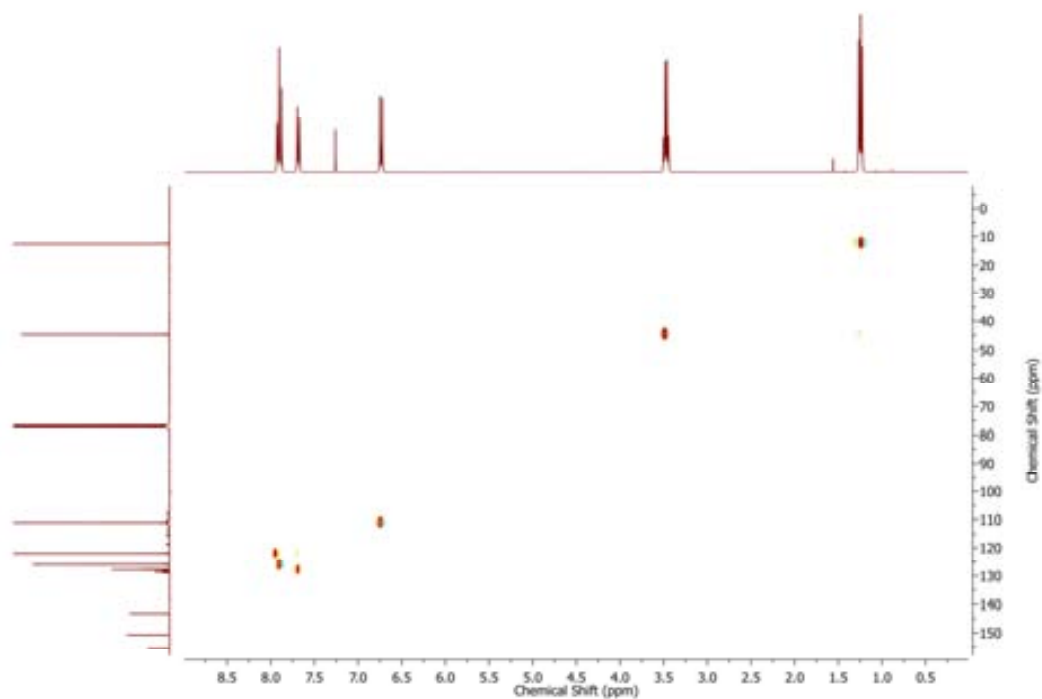
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	%Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	----------------

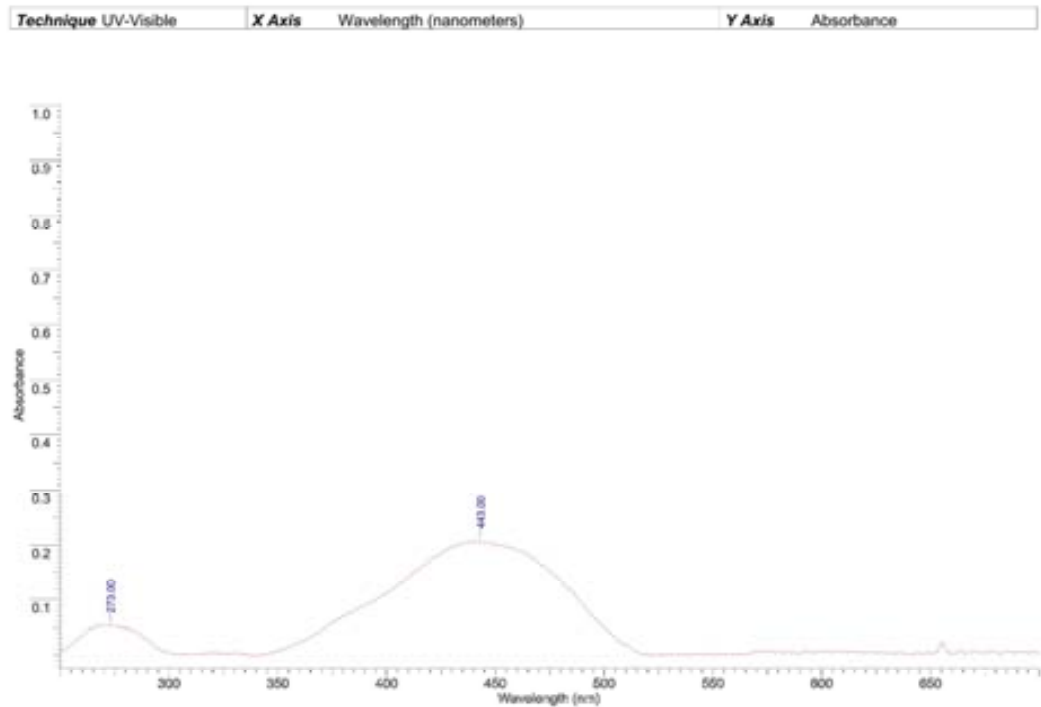
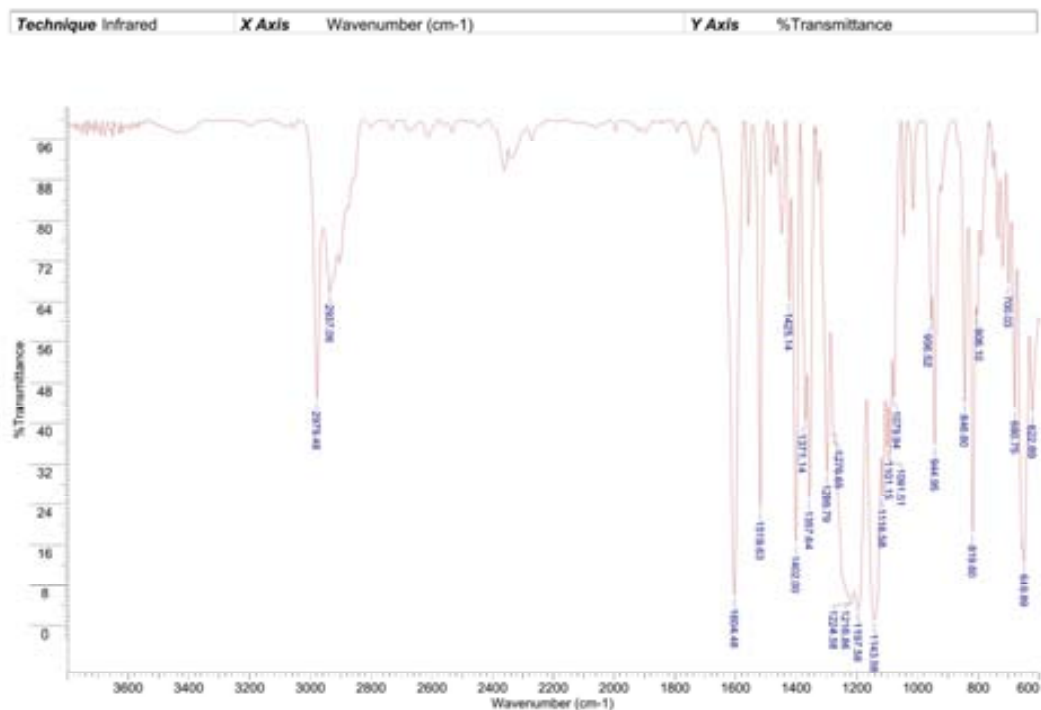


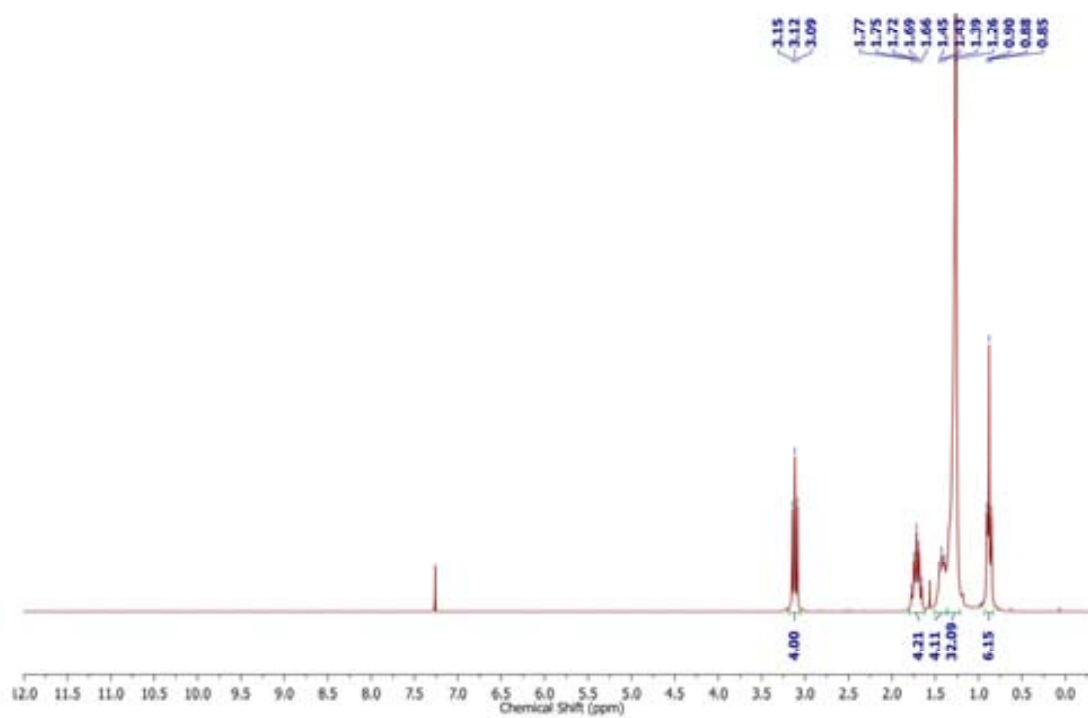
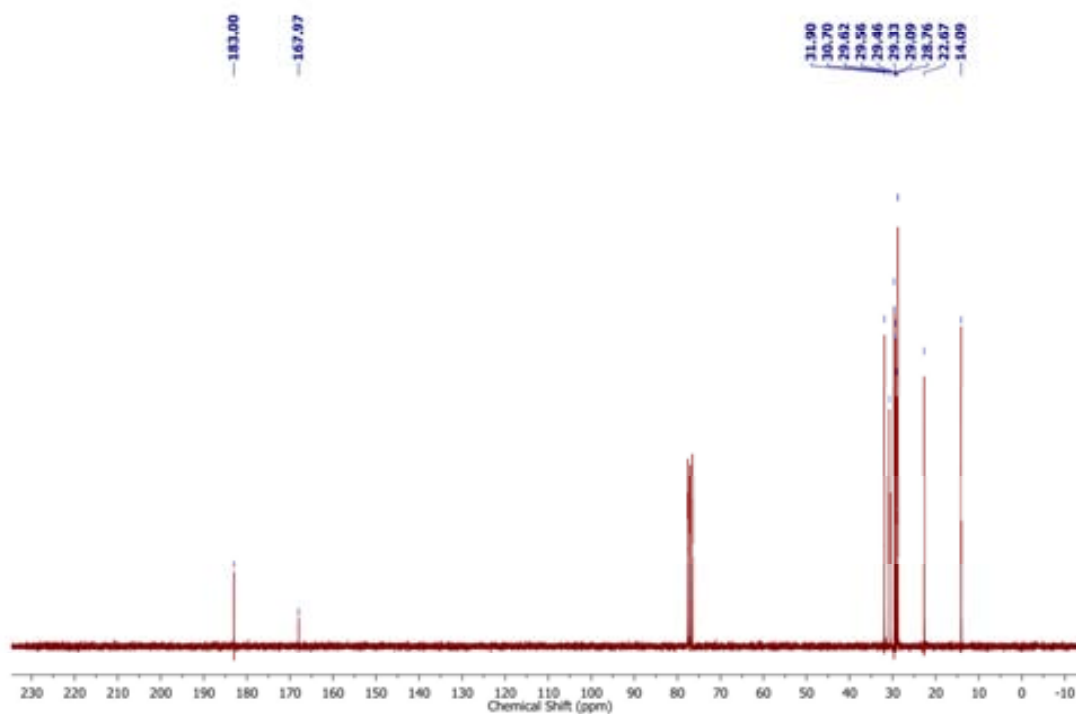


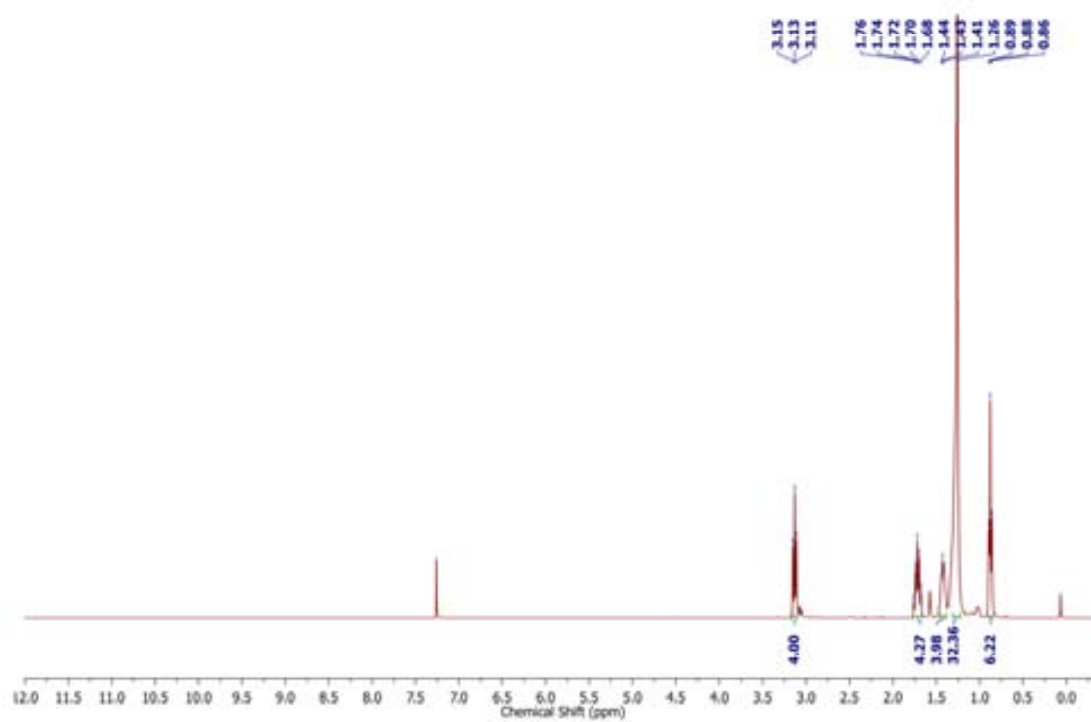
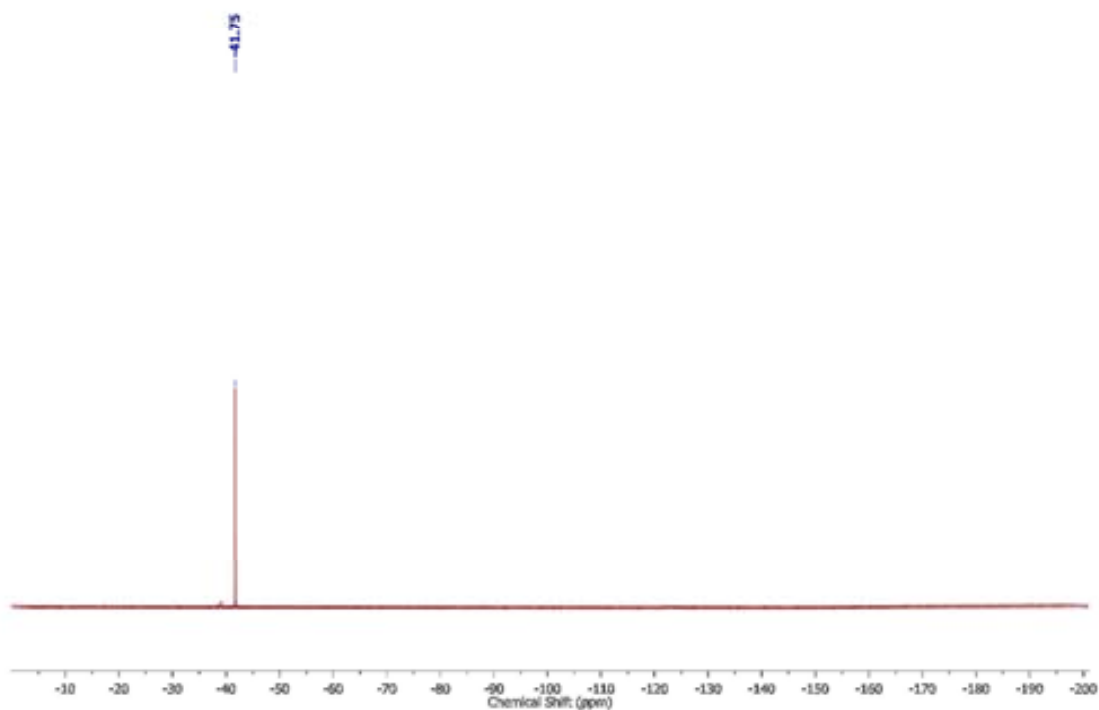
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 59

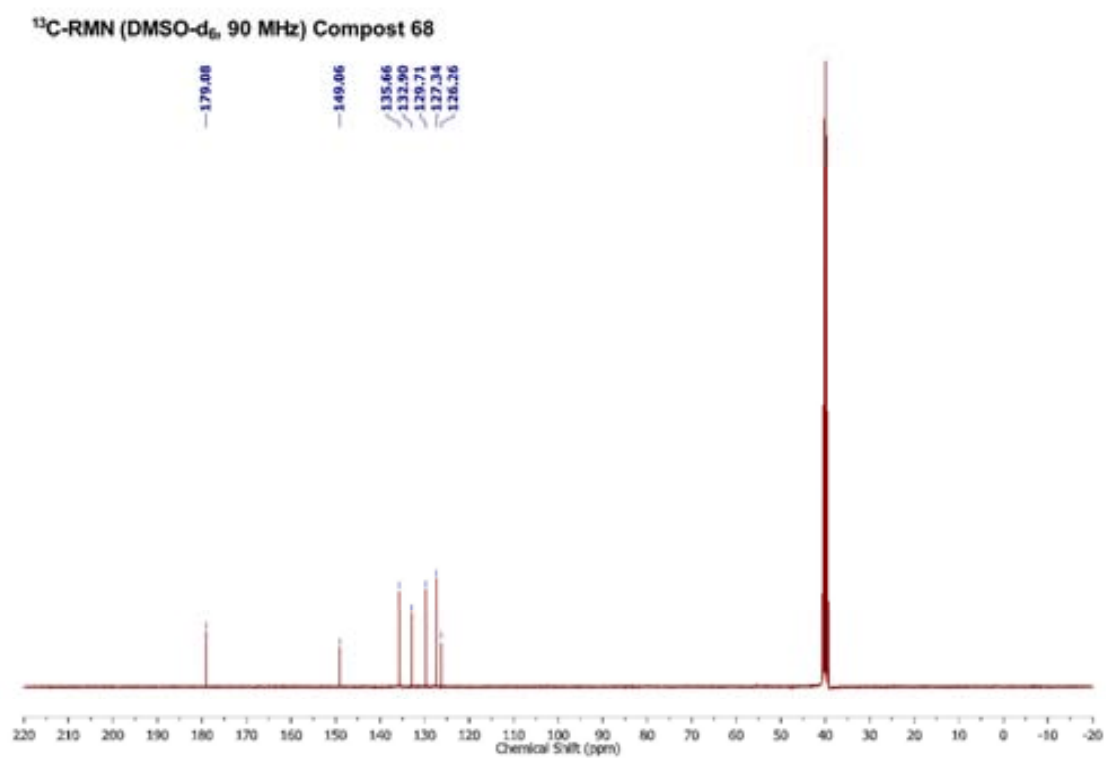
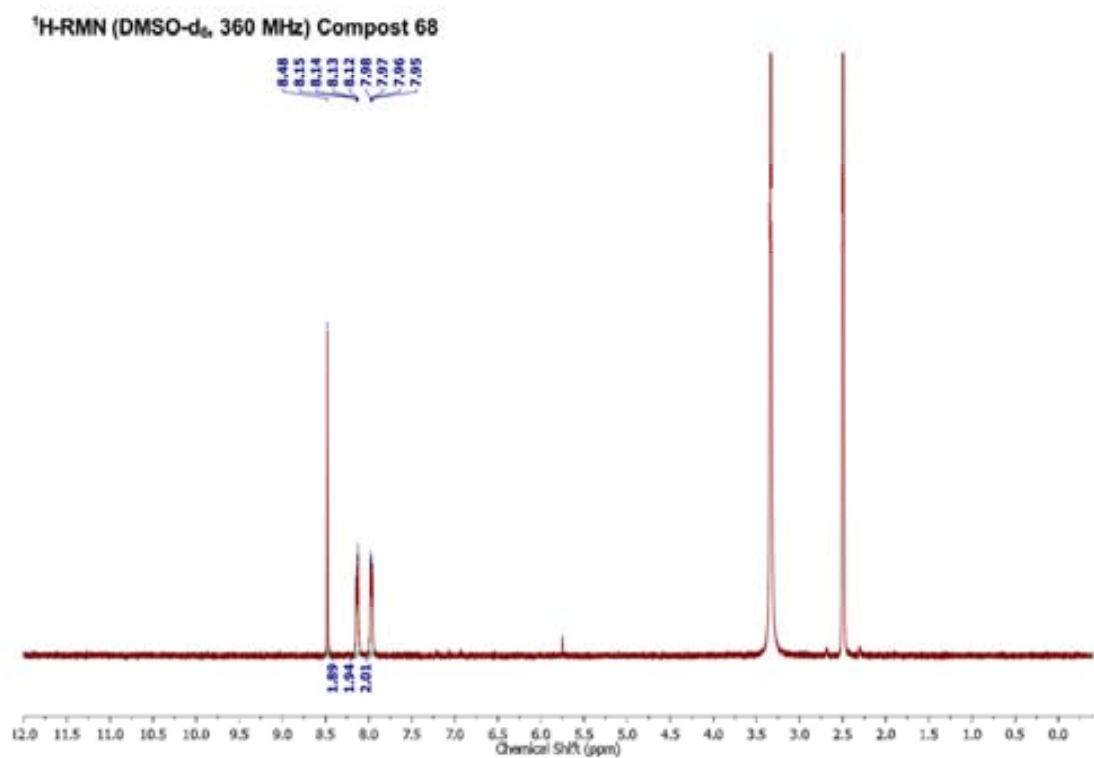


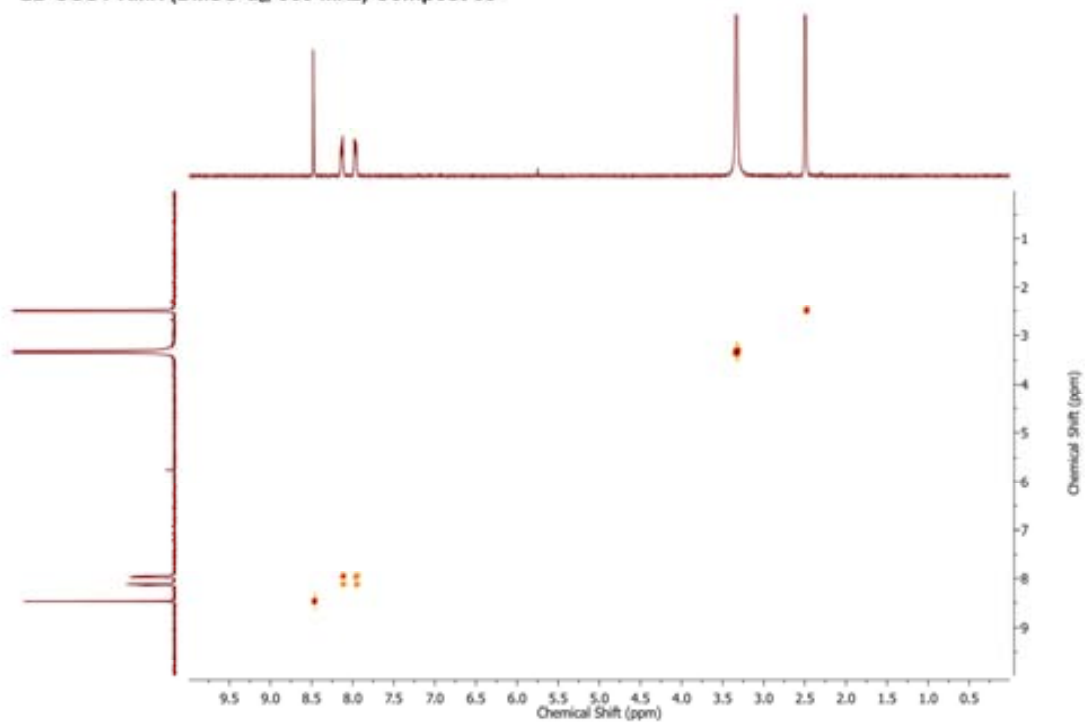
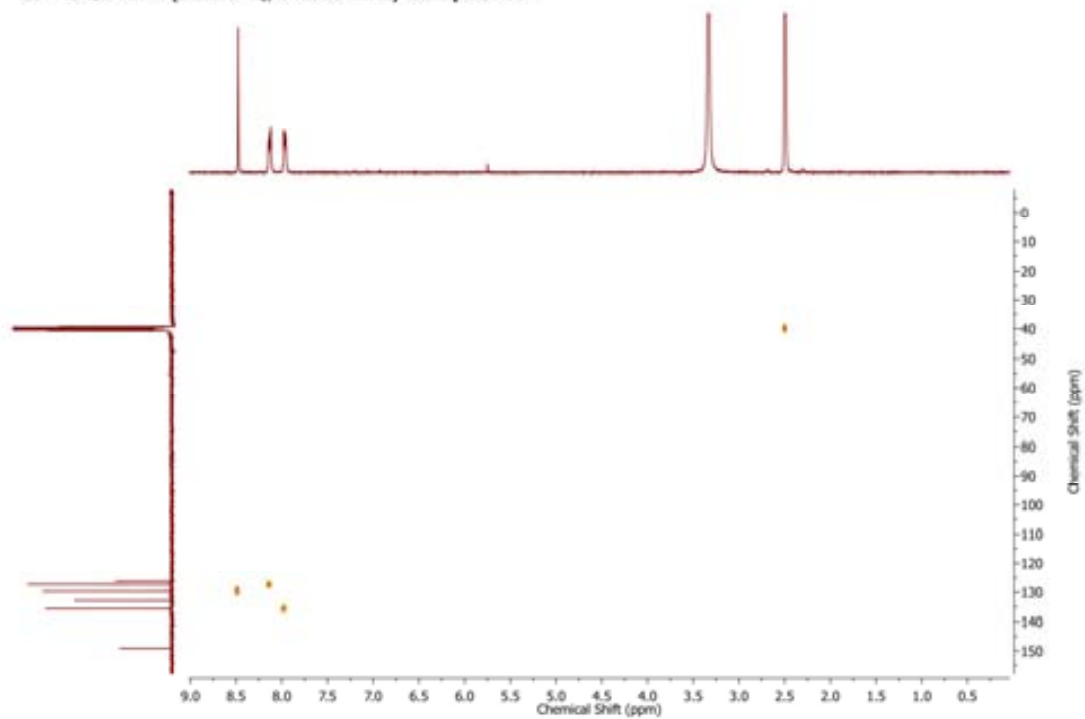
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 90 MHz) Compost 592D HSQC RMN (CD_2Cl_2 , 360/90 MHz) Compost 59

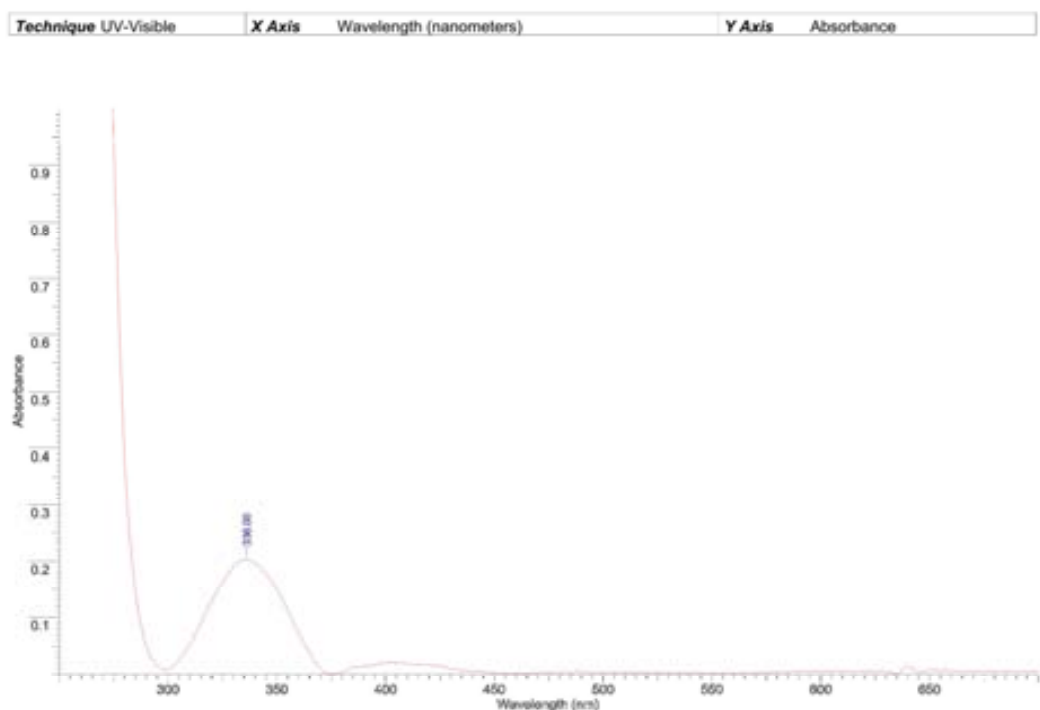
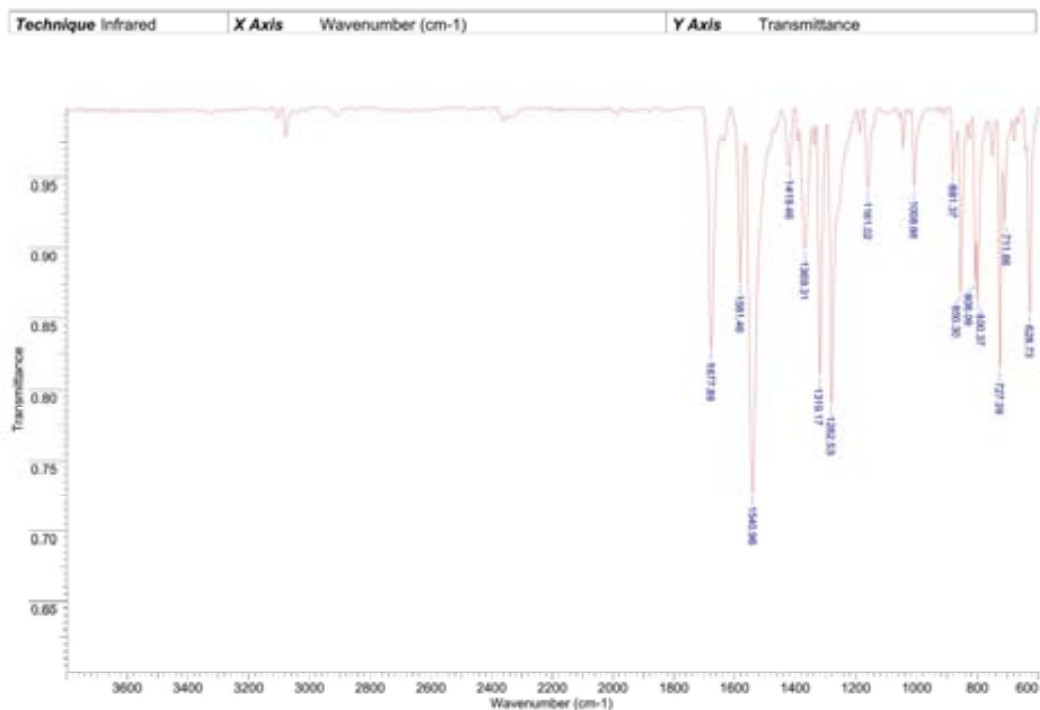


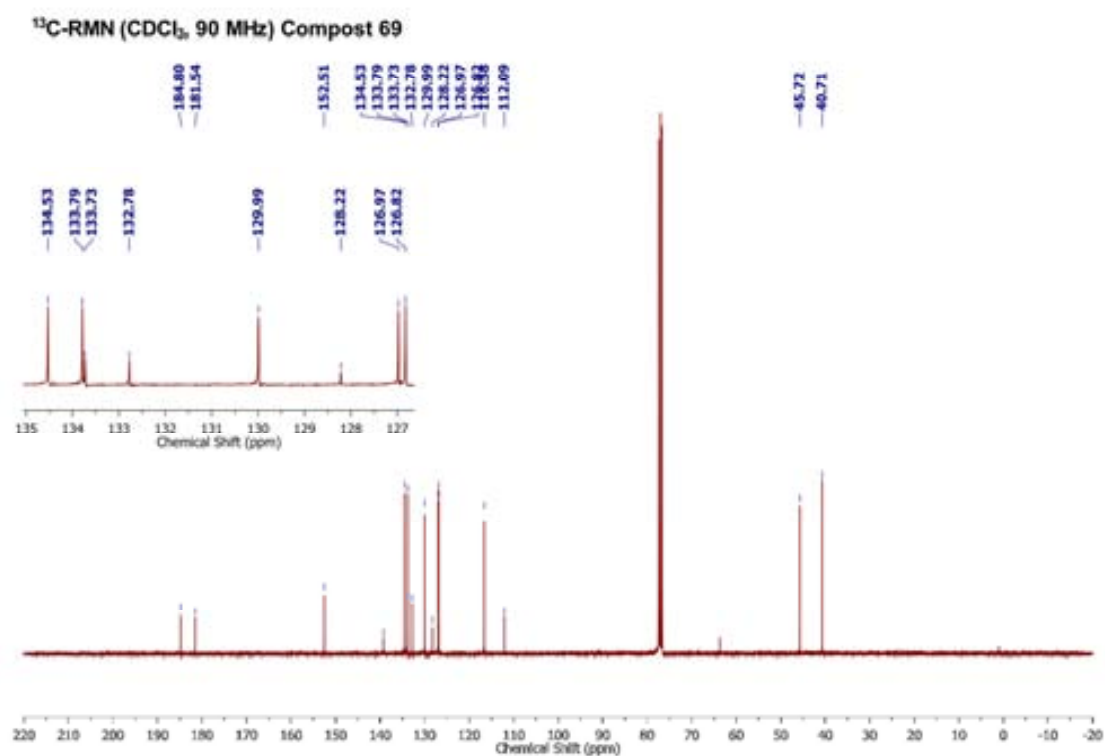
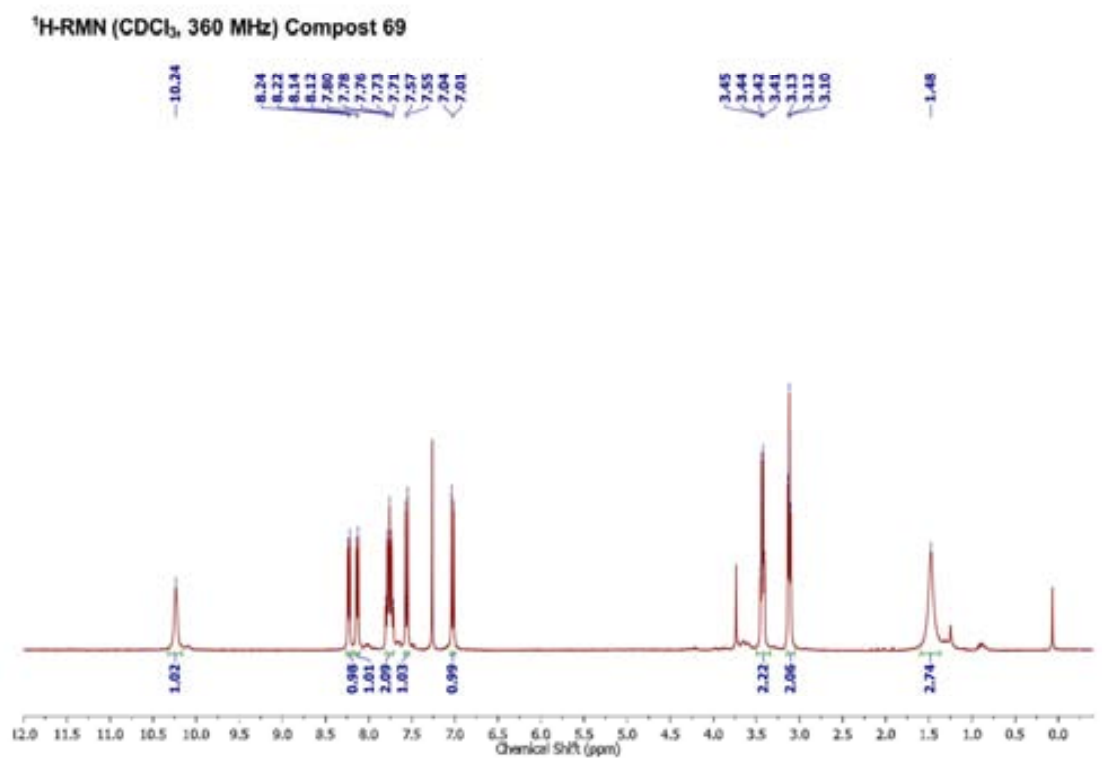
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 61¹³C-RMN (CDCl₃, 90 MHz) Compost 61

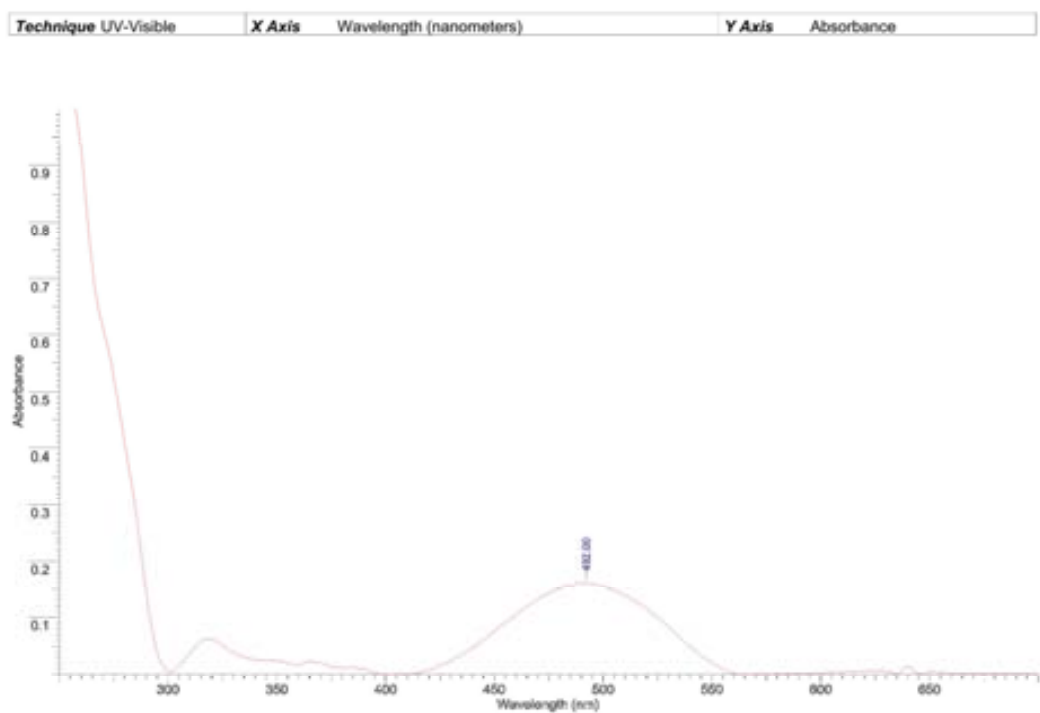
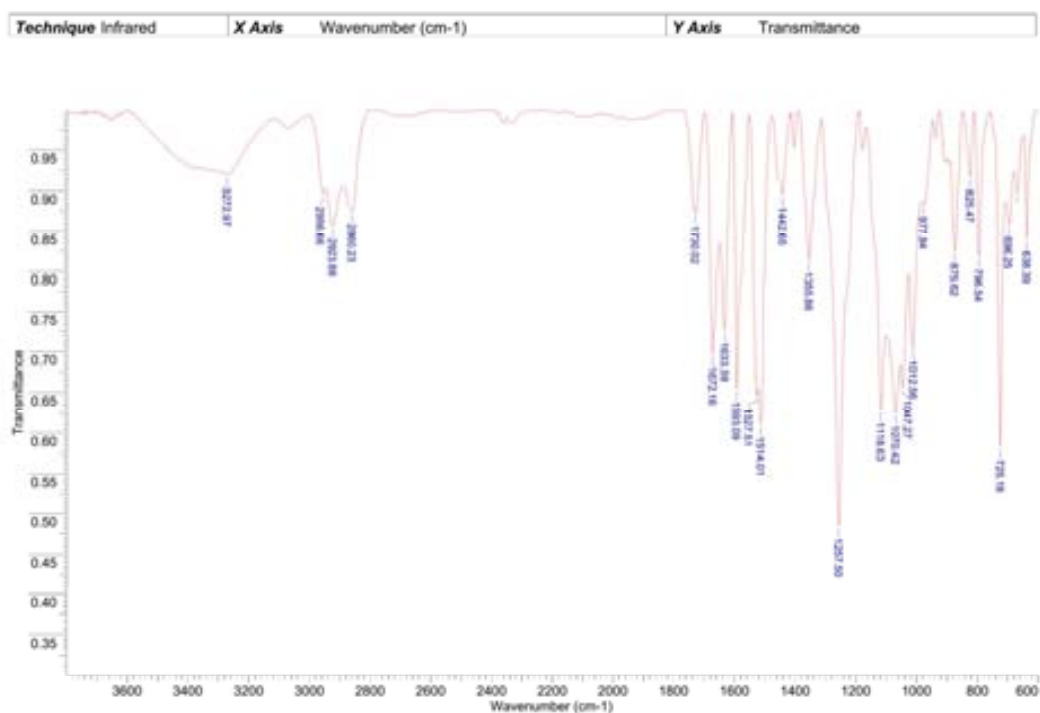
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz) Compost 64 ^{19}F -RMN (CDCl_3 , 235 MHz) Compost 64

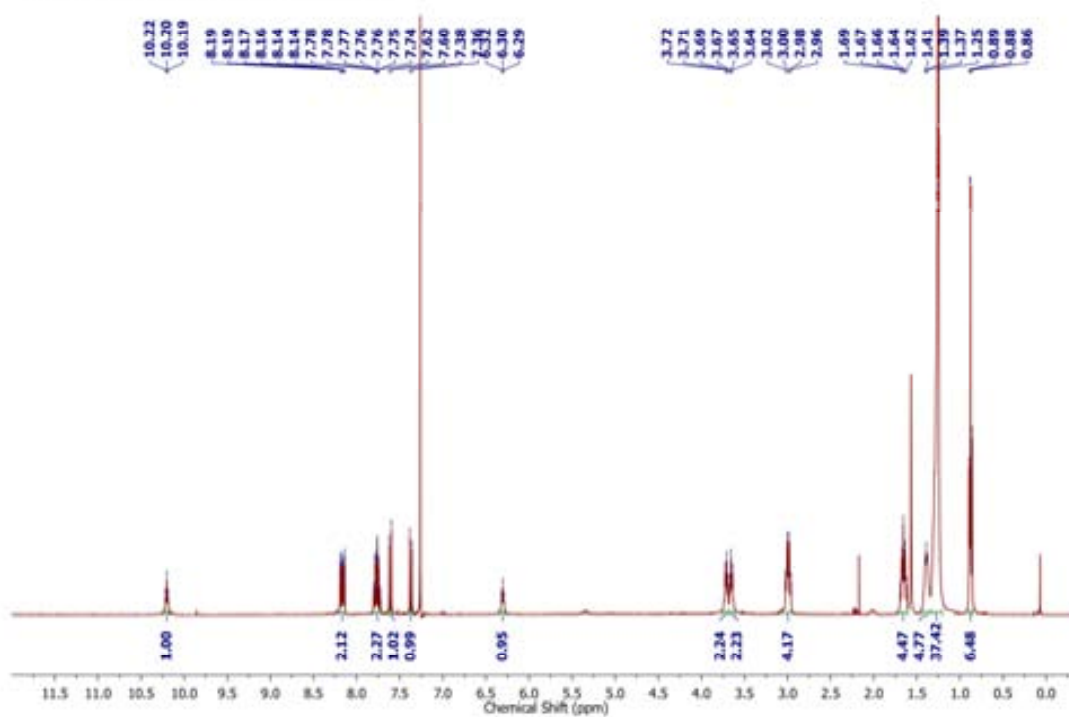
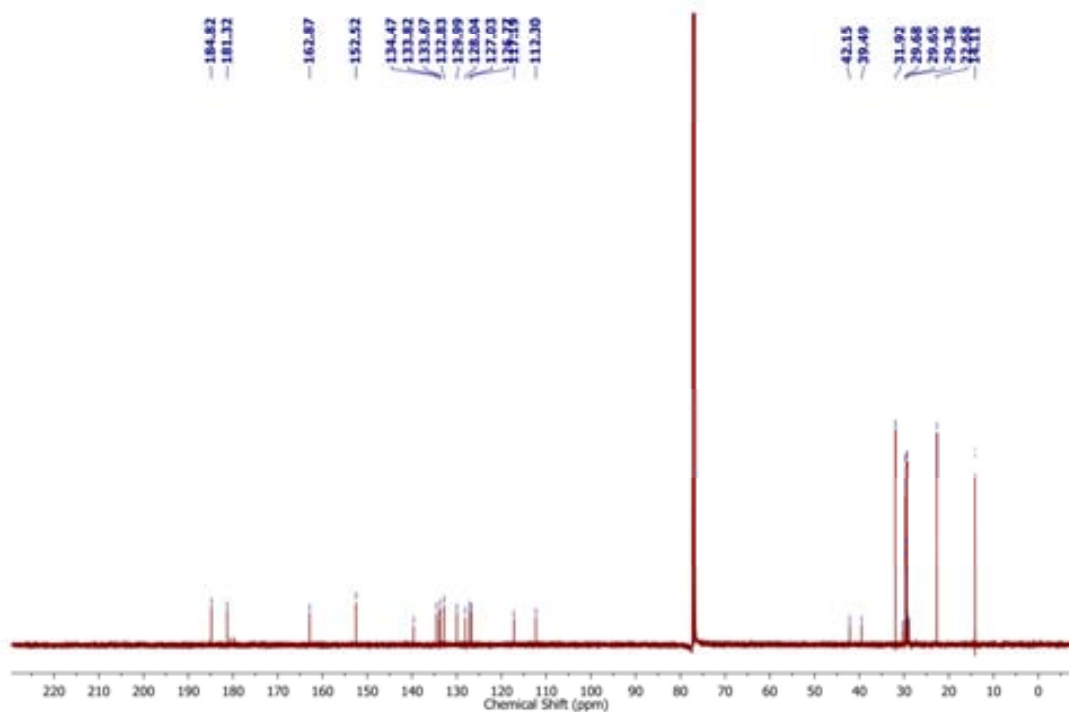


2D COSY RMN (DMSO-d₆, 360 MHz) Compost 682D HSQC RMN (DMSO-d₆, 360/90 MHz) Compost 68

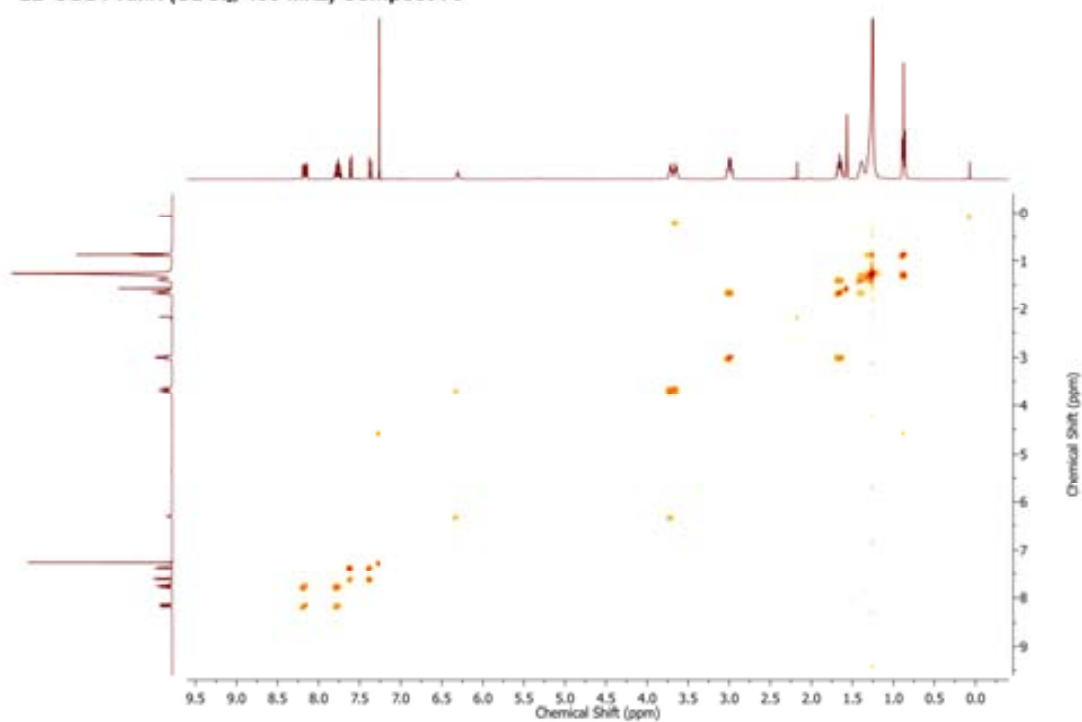




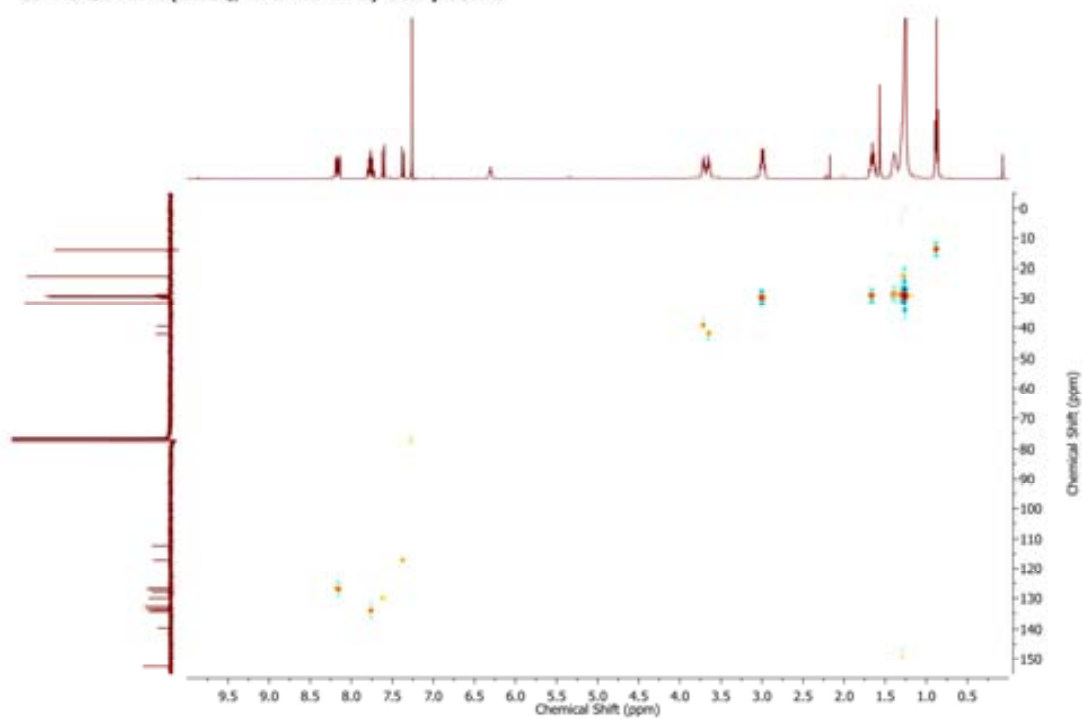


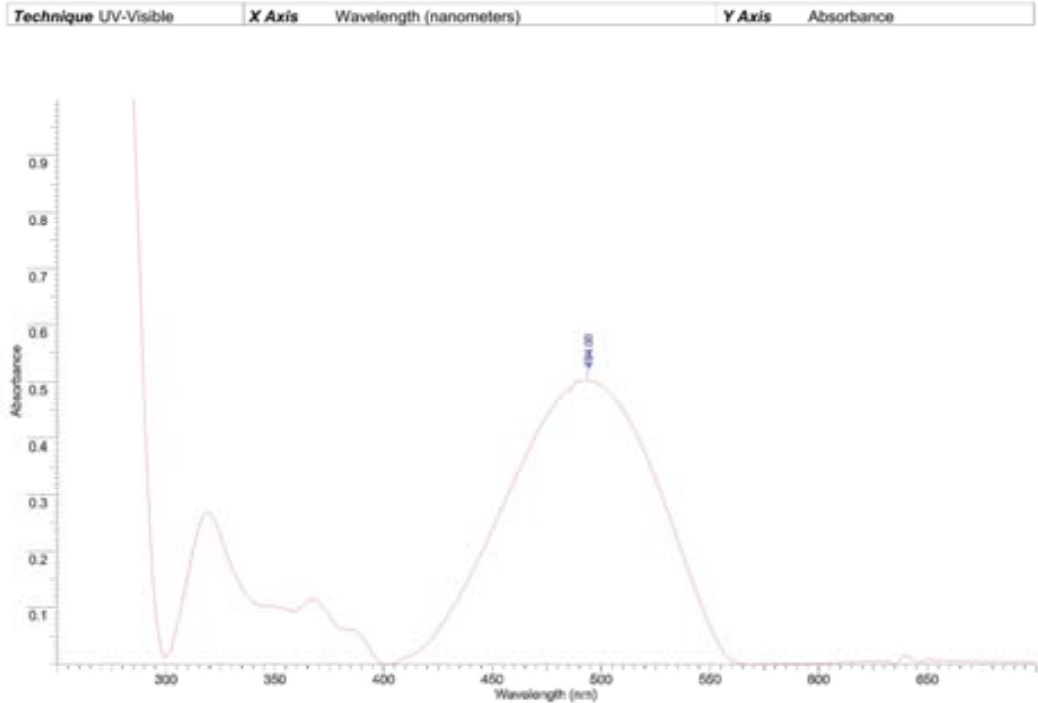
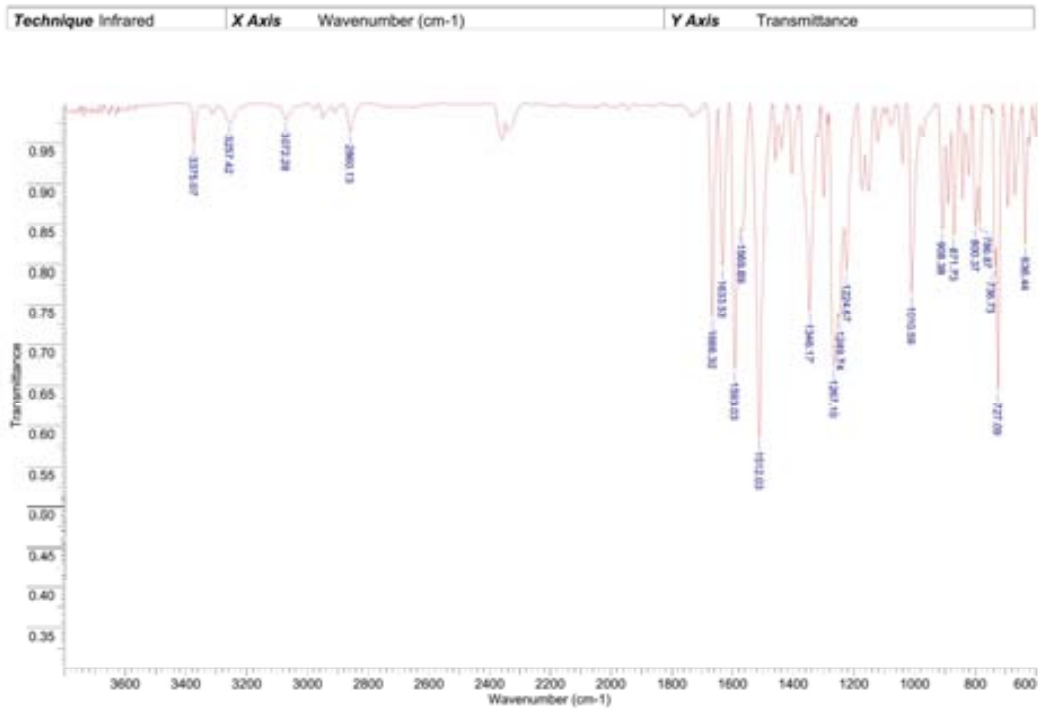
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) Compost 70 ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) Compost 70

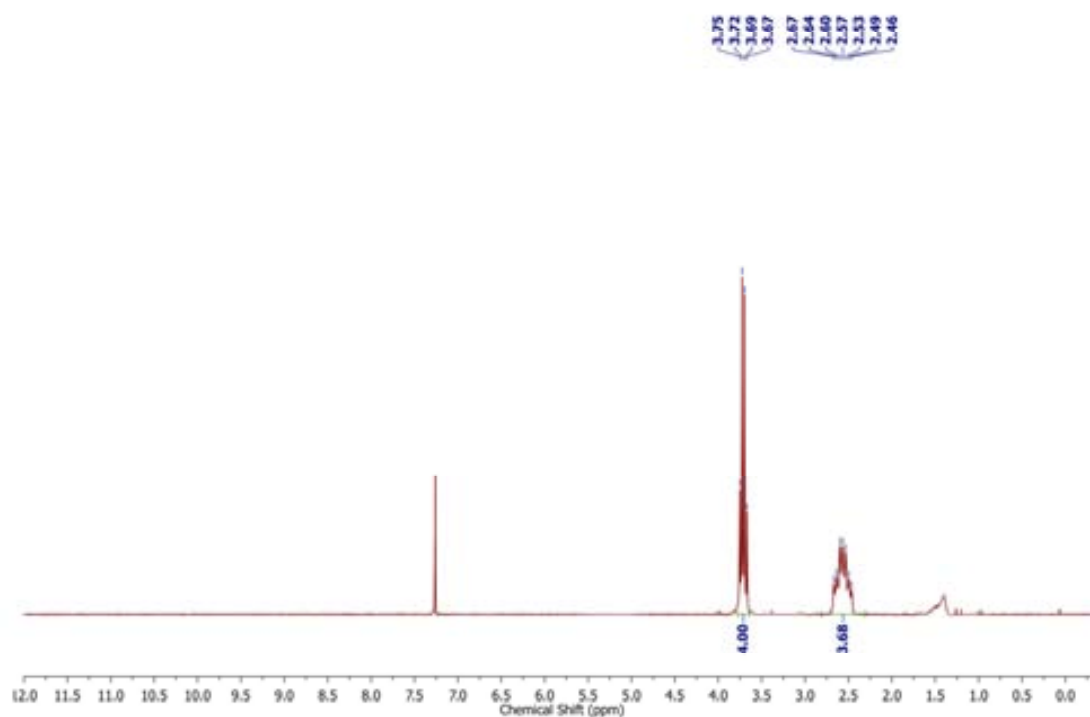
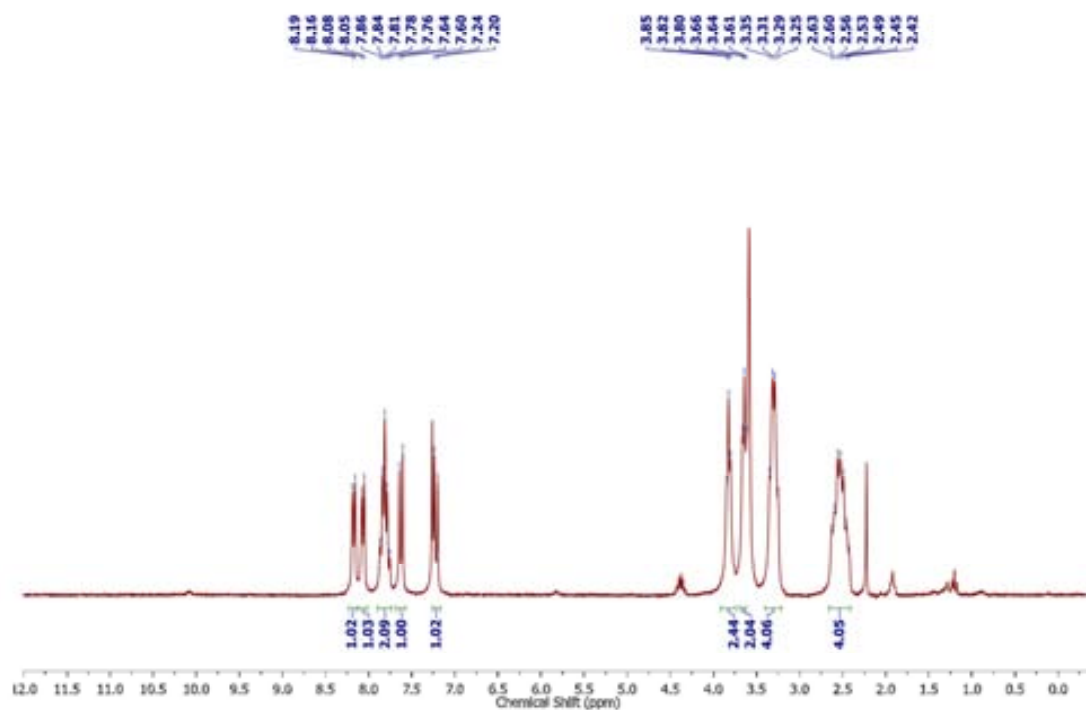
2D COSY RMN (CDCl₃, 400 MHz) Compost 70

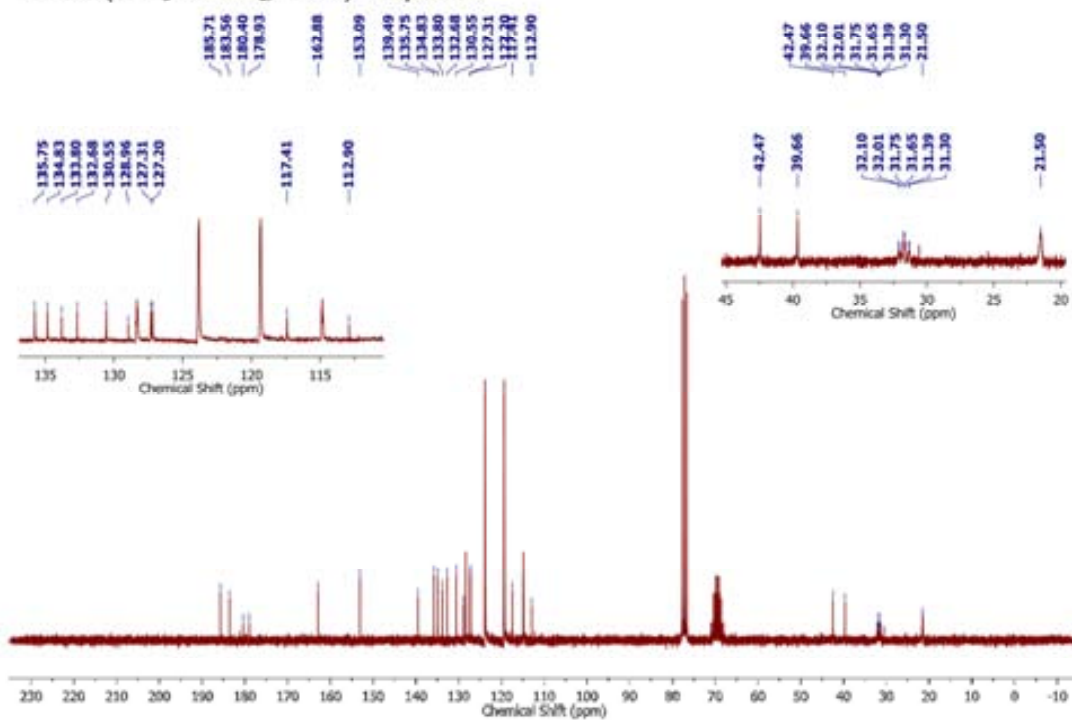
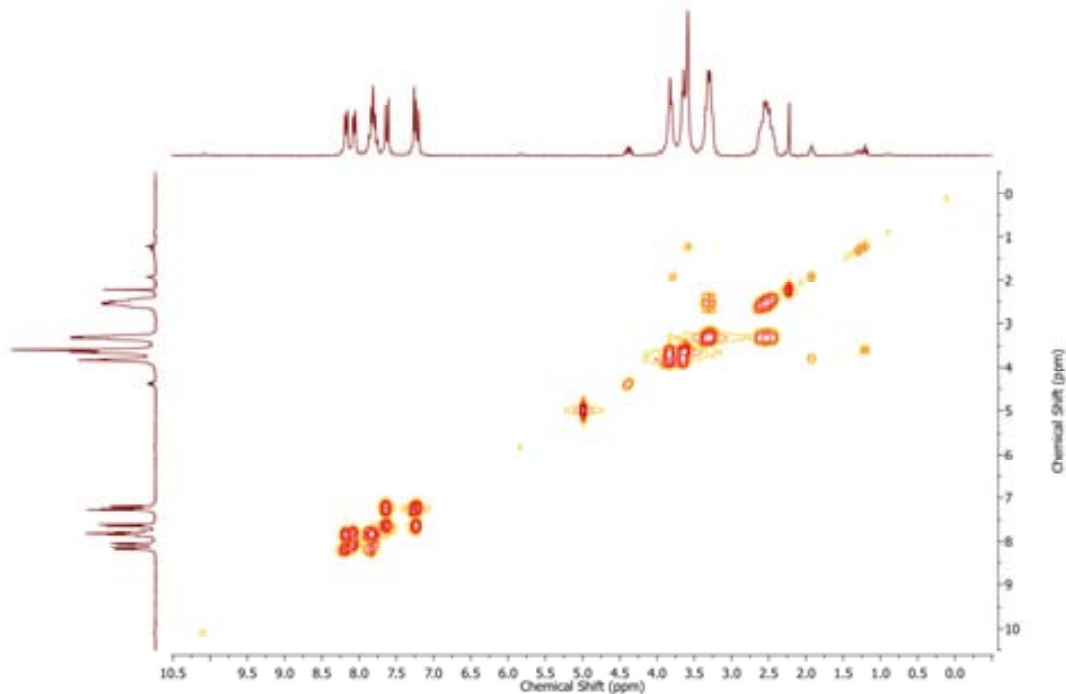


2D HSQC RMN (CDCl₃, 400/100 MHz) Compost 70

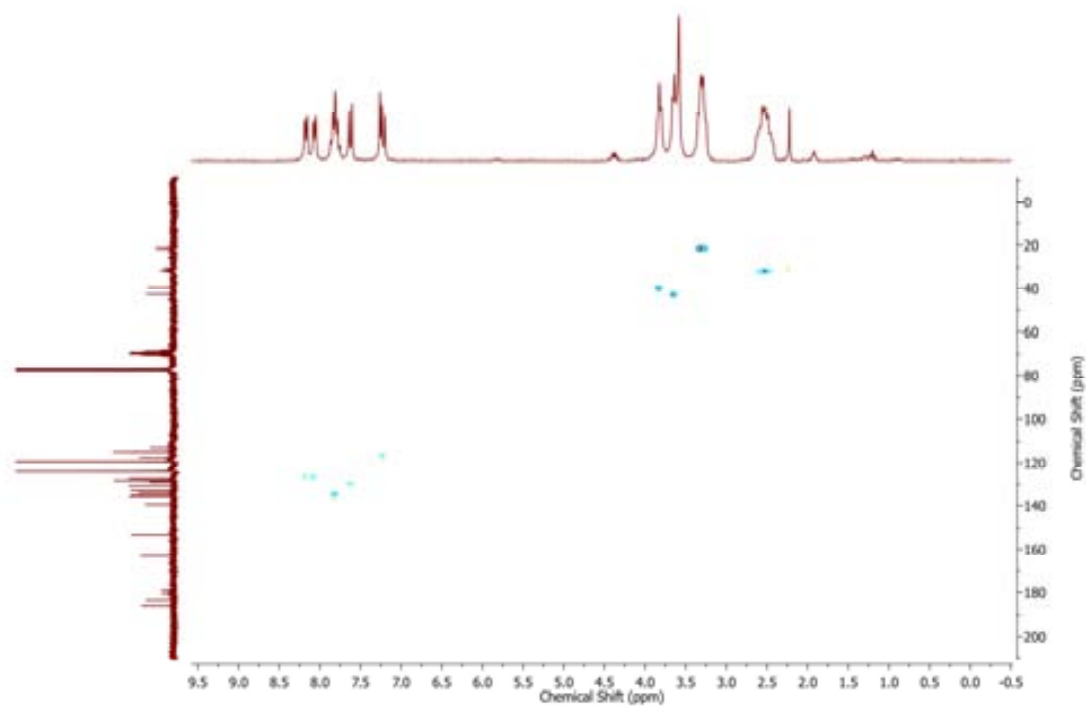




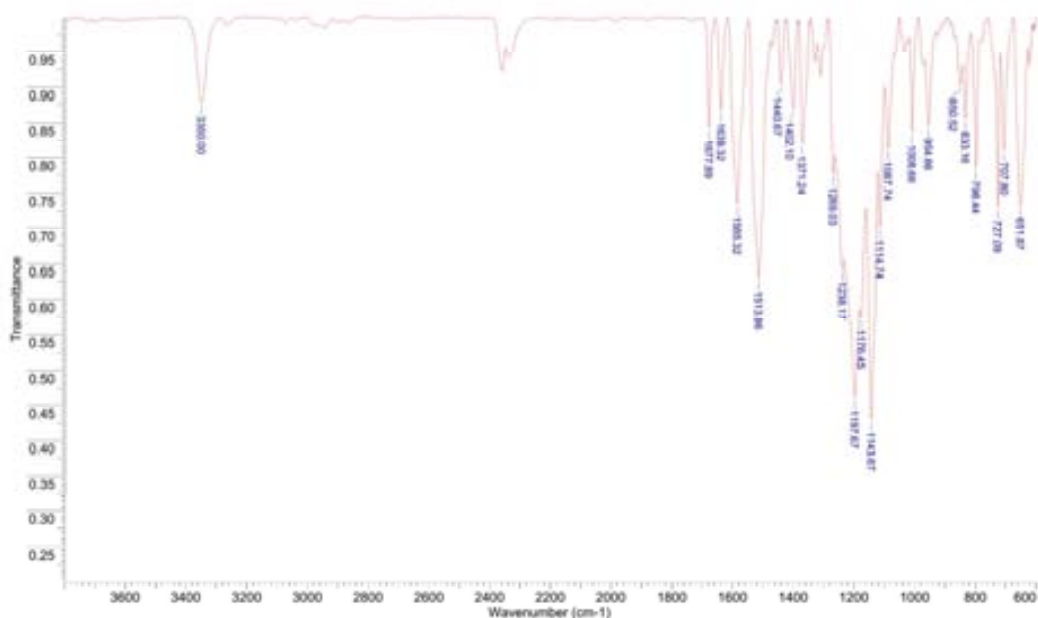
^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) Compost 71 ^1H -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 250 MHz) Compost 72

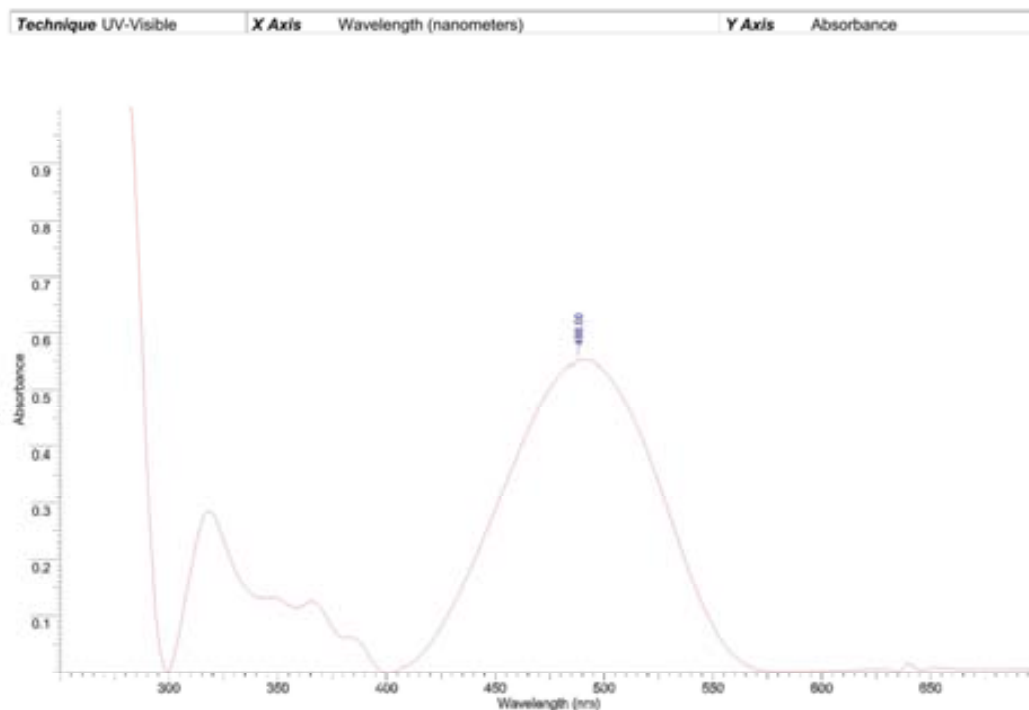
^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 60MHz) Compost 722D COSY RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 250 MHz) Compost 72

2D HSQC RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 250/60 MHz) Compost 72

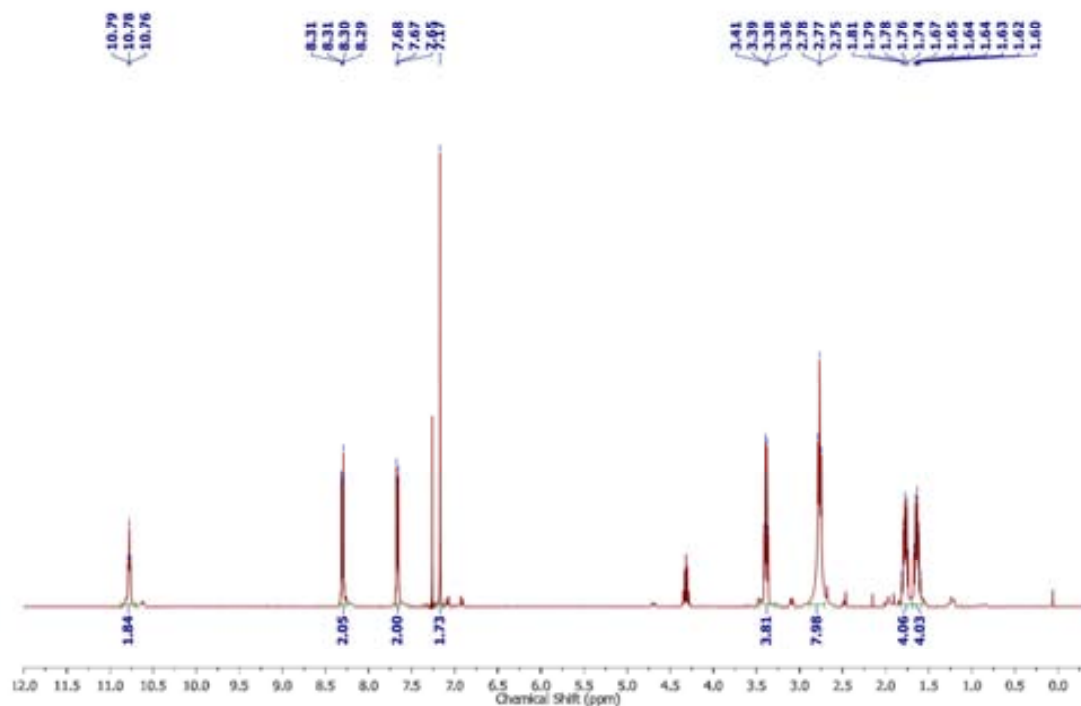


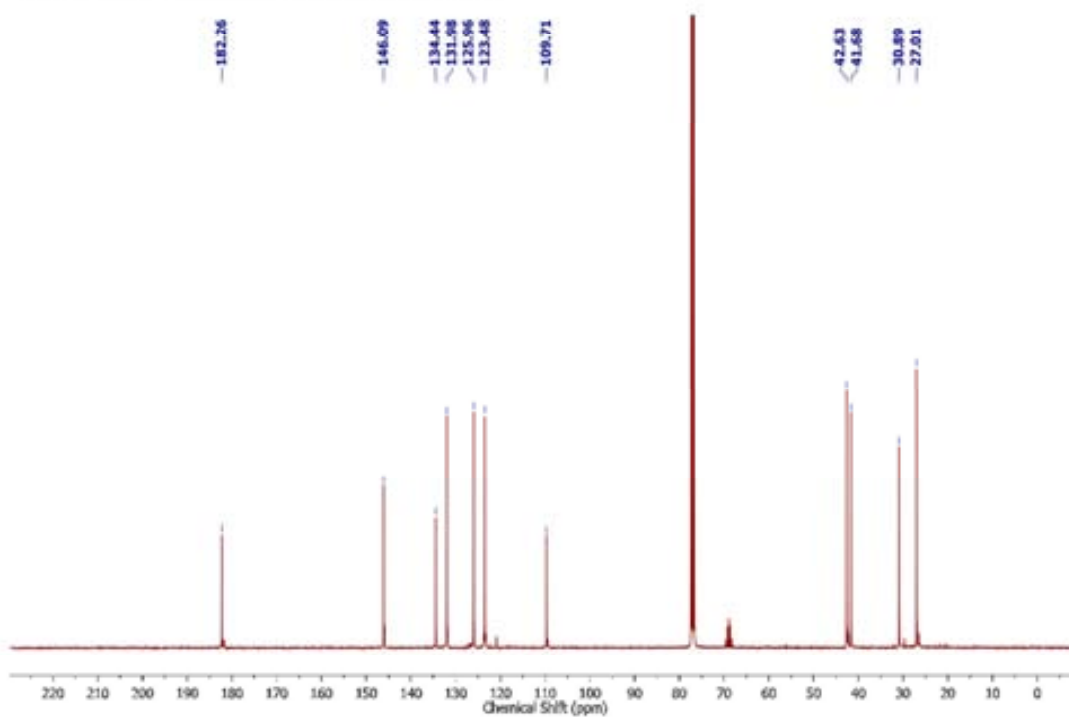
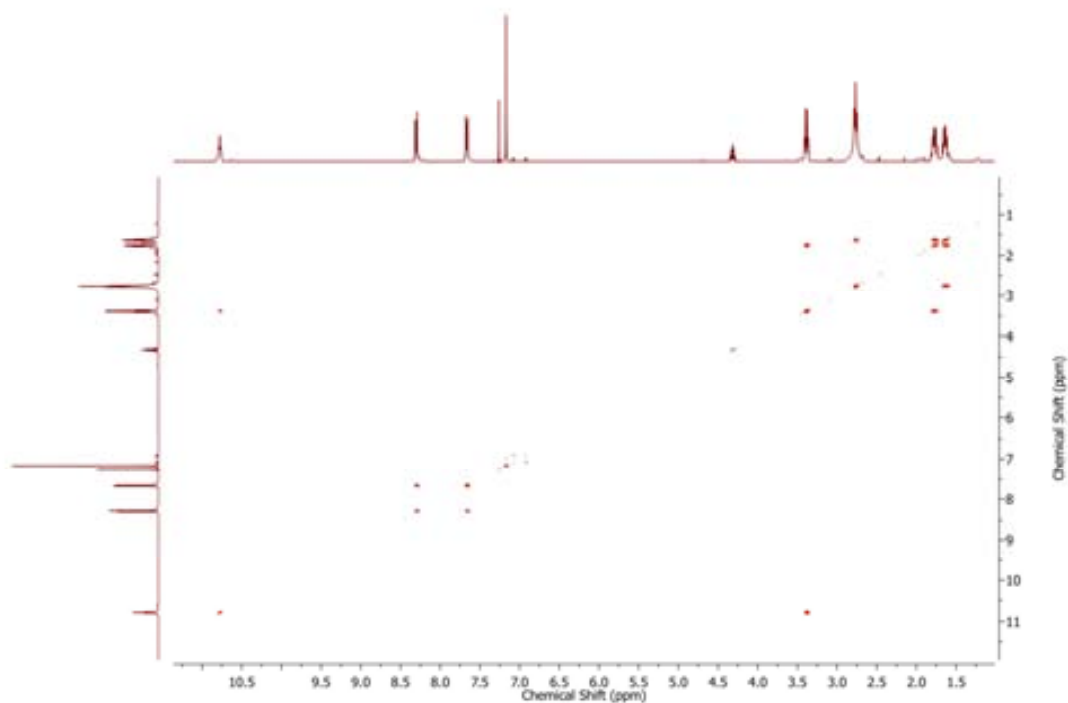
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	---------------

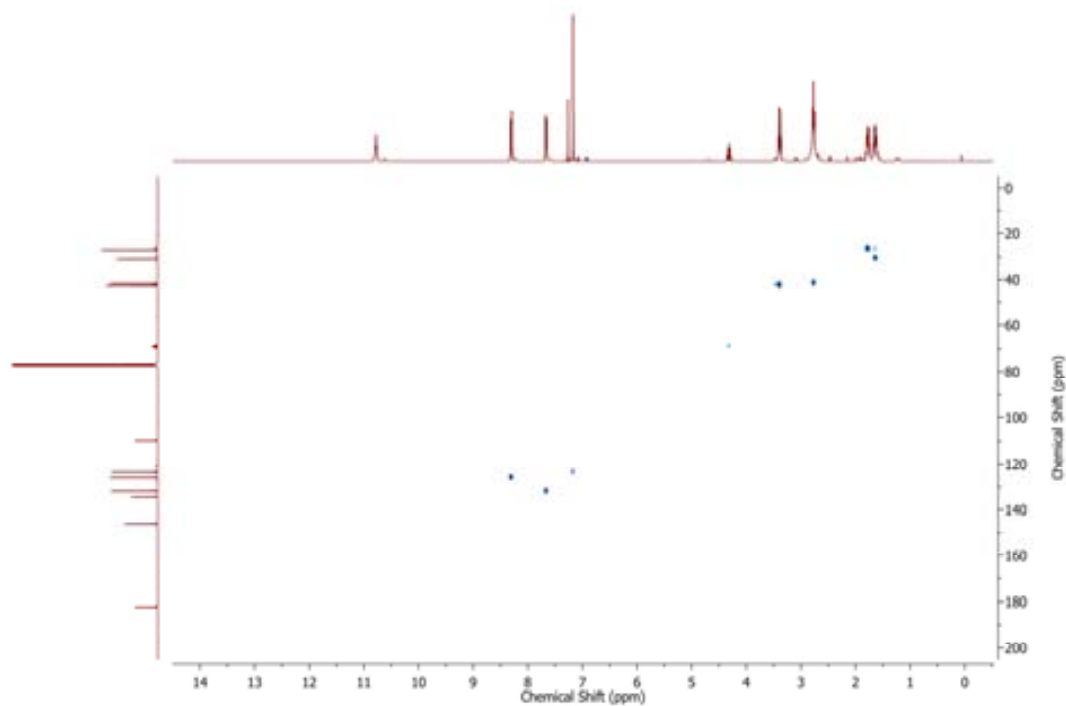




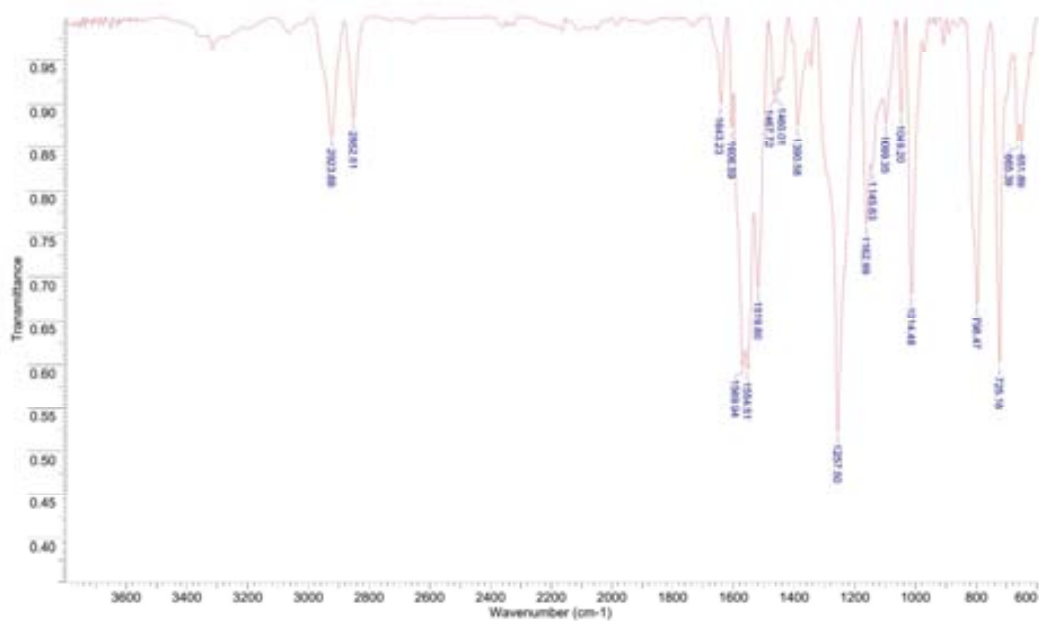
¹H-RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 400 MHz) Compost 76

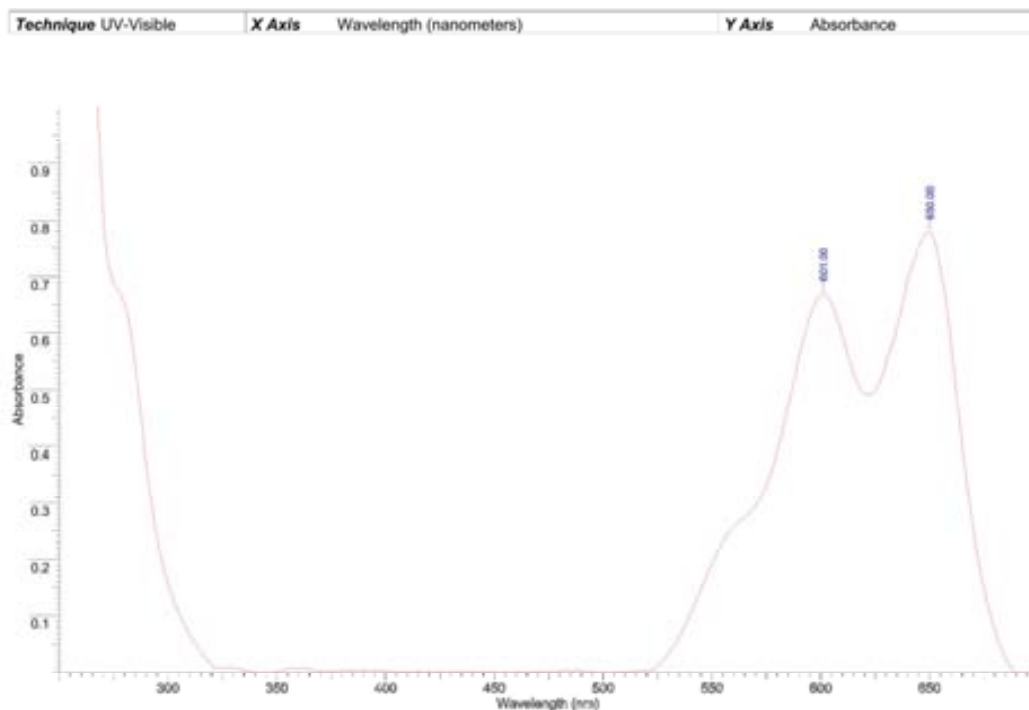


^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 100 MHz) Compost 762D COSY RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 400 MHz) Compost 76

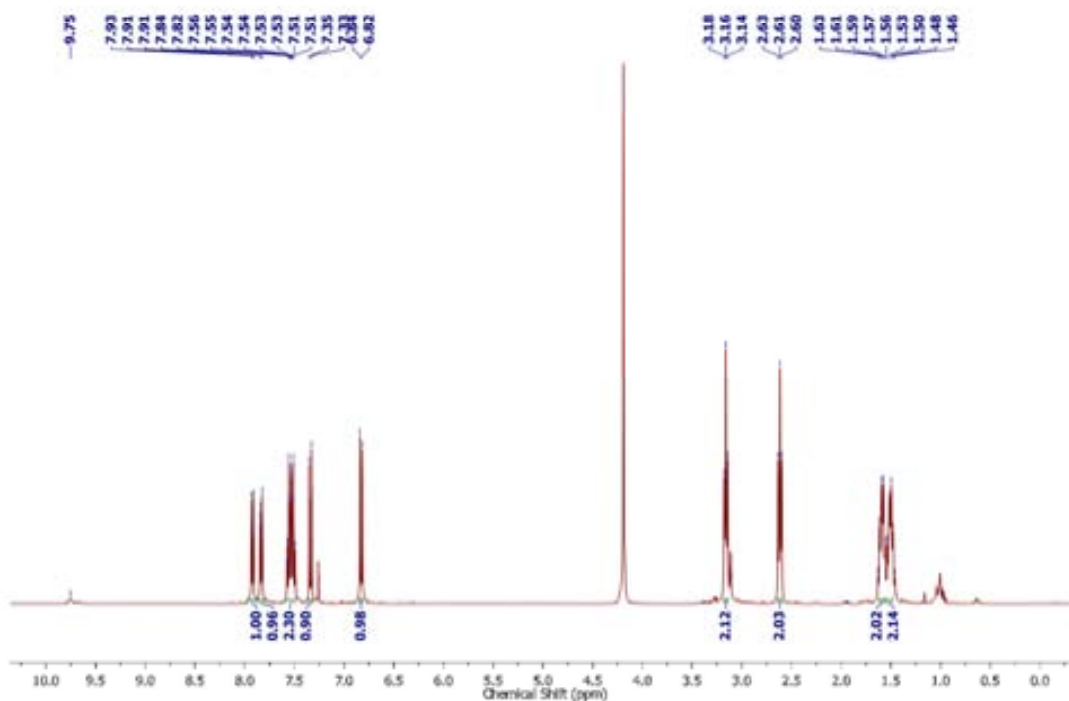
2D HSQC RMN (CDCl₃ + HFIP-d₂, 400/100 MHz) Compost 76

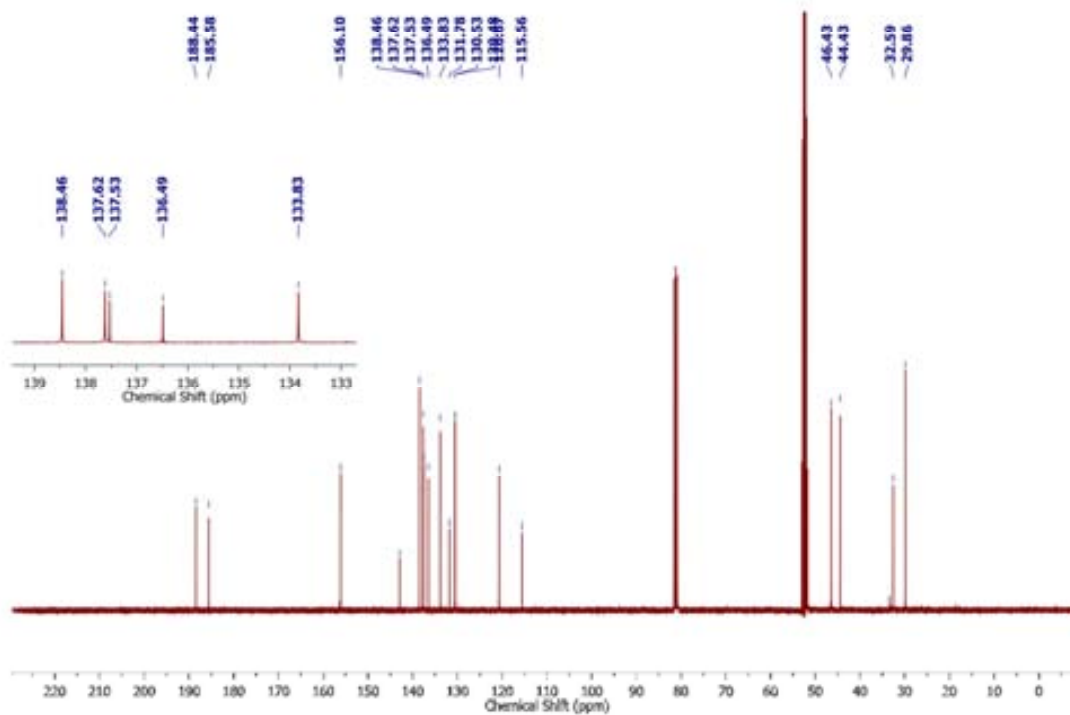
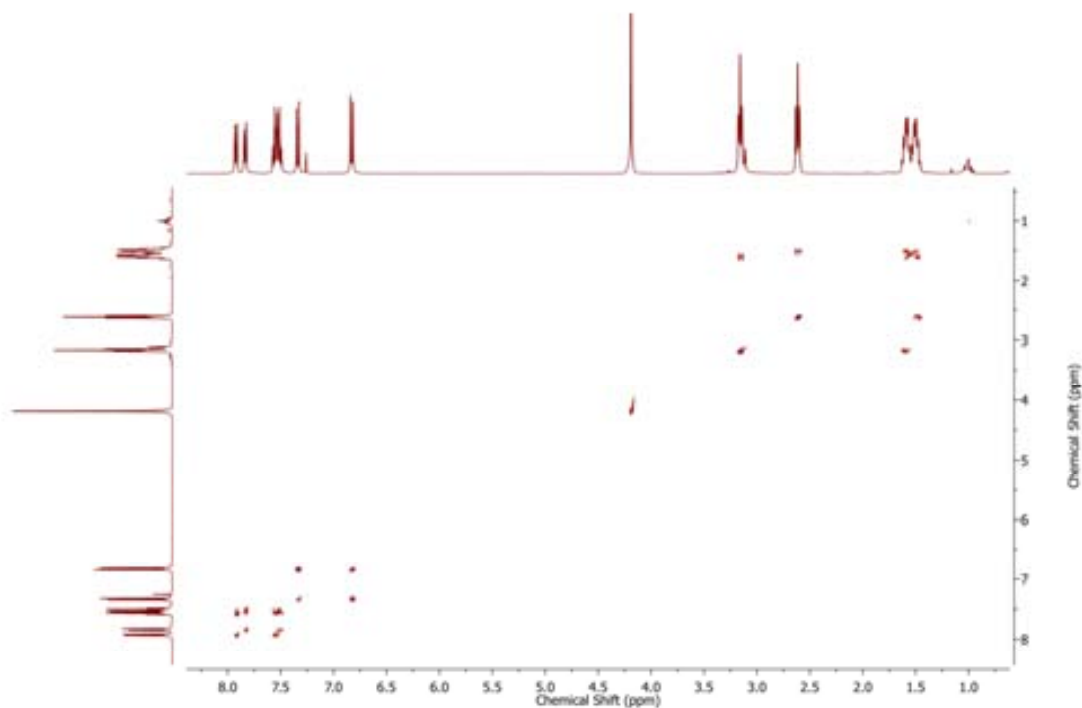
Technique Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	Transmittance
--------------------	--------	-------------------	--------	---------------



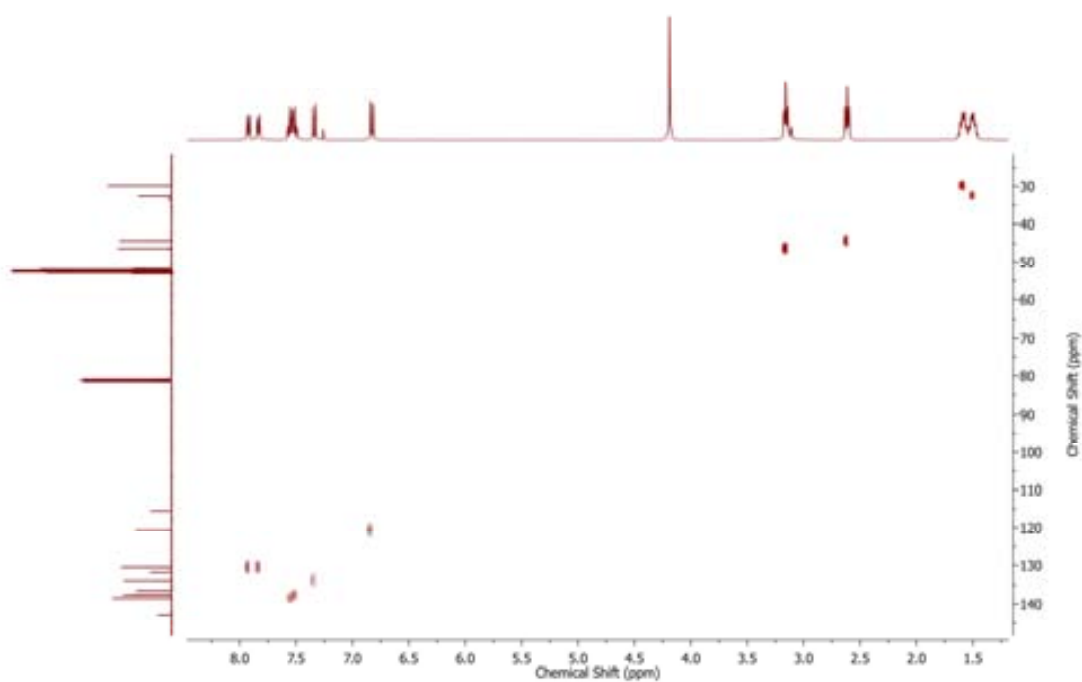


¹H-RMN (CDCl₃:MeOH-d₄ 1:1, 400 MHz) Compost 77

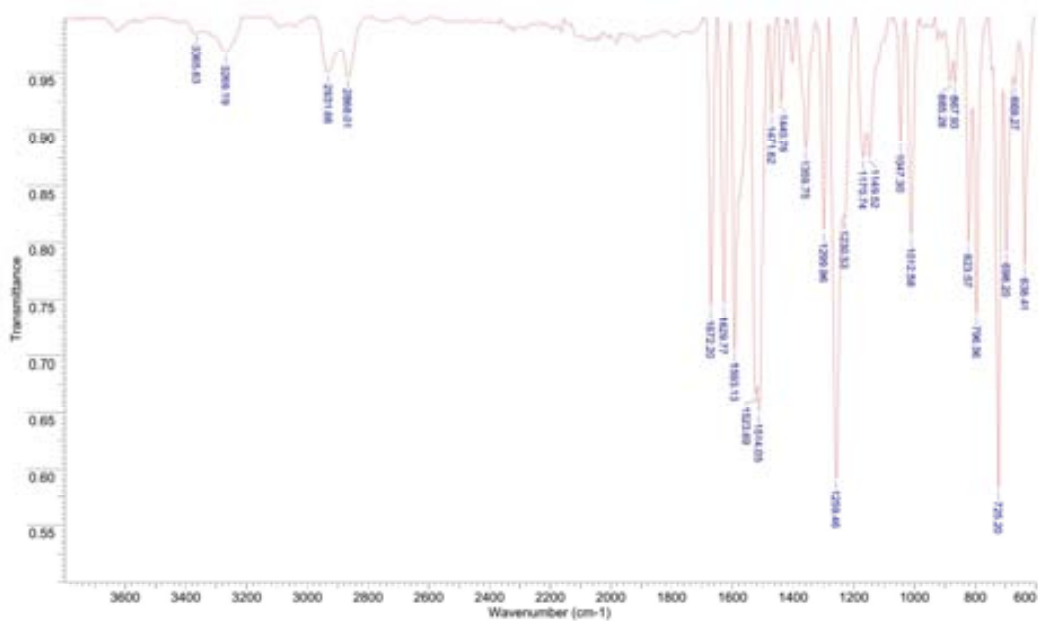


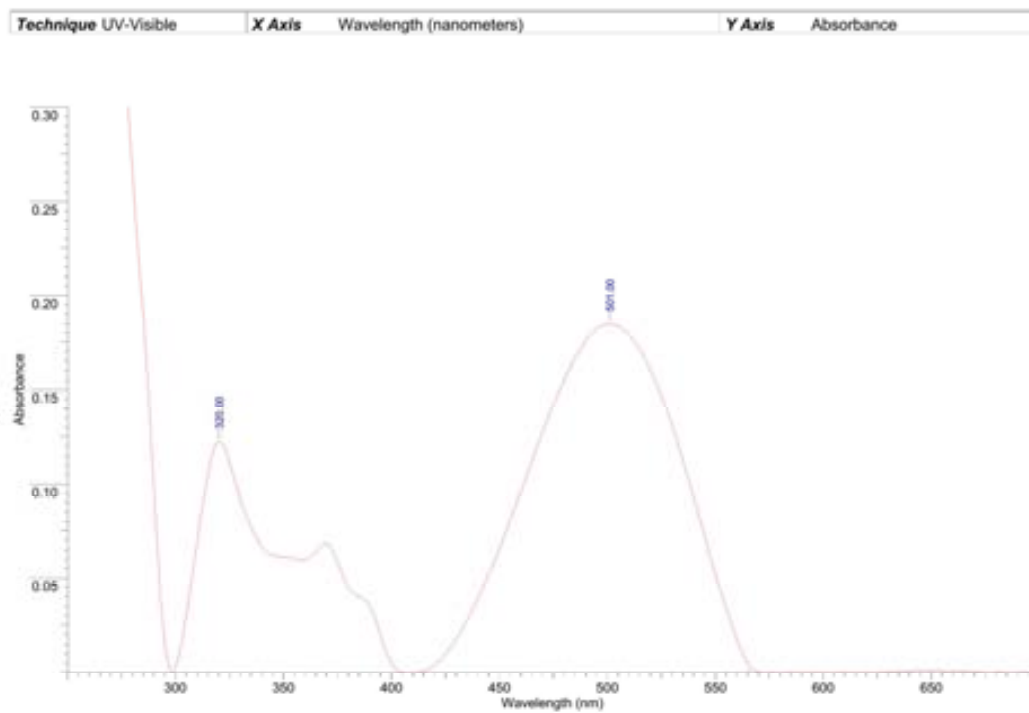
^{13}C -RMN (CDCl_3 : MeOH-d_4 1:1, 100 MHz) Compost 772D COSY RMN (CDCl_3 : MeOH-d_4 1:1, 400 MHz) Compost 77

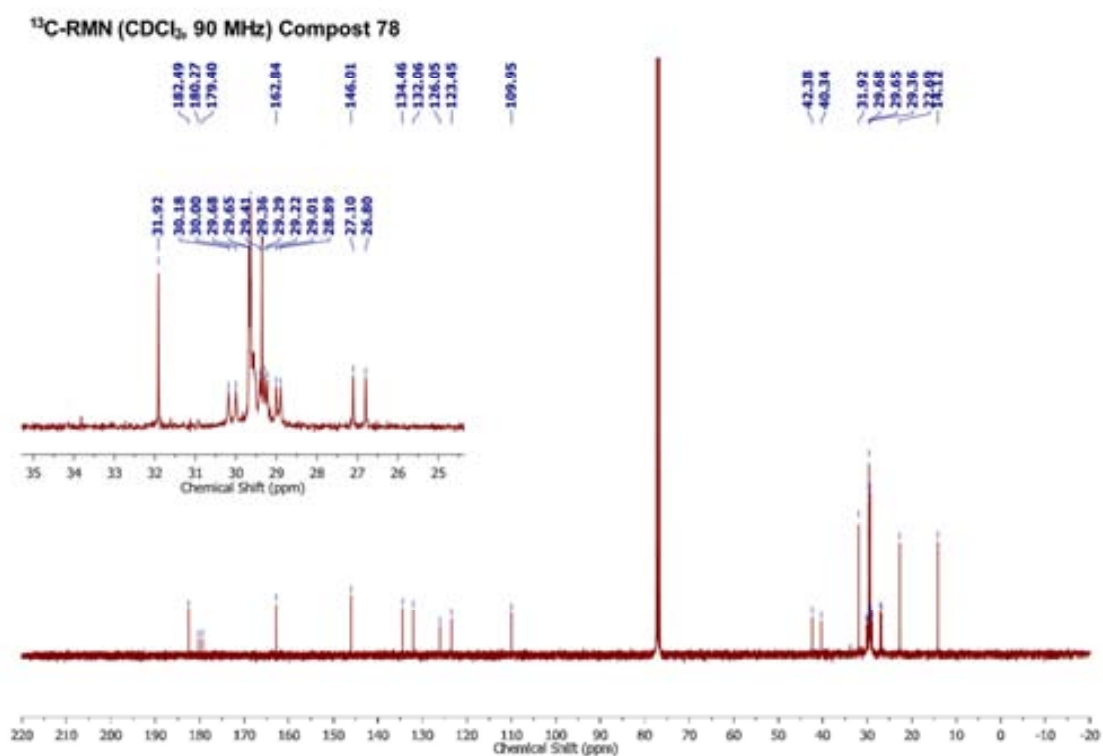
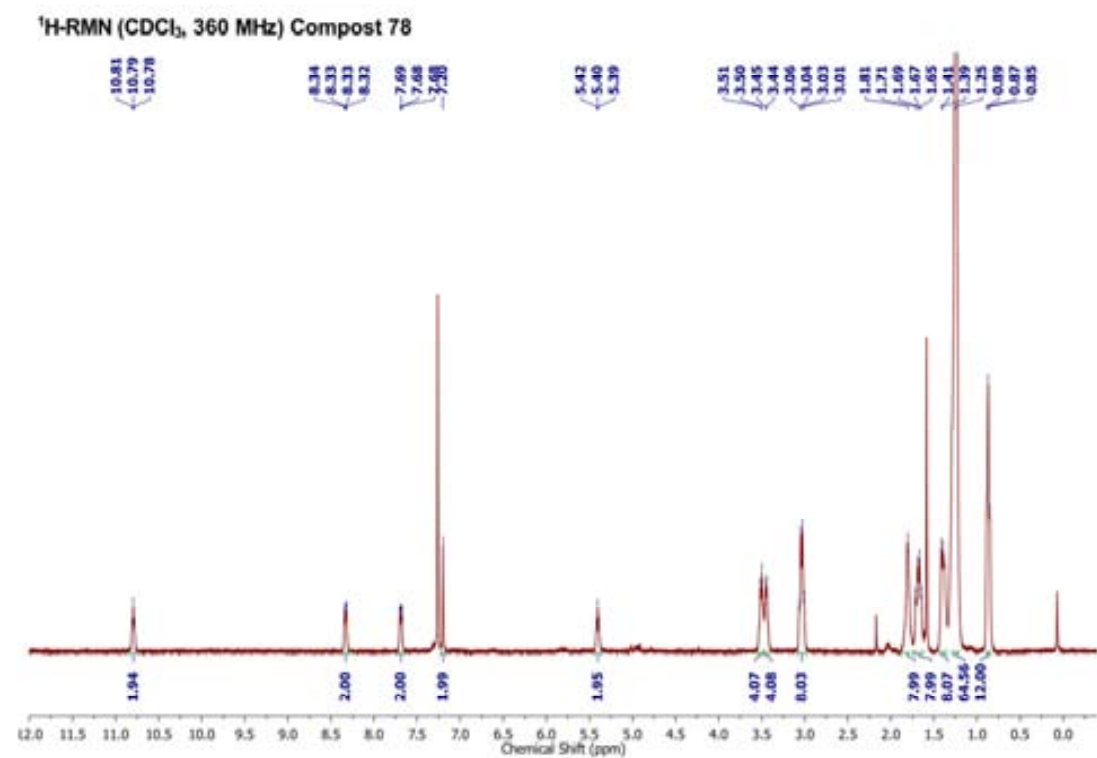
2D HSQC RMN (CDCl₃:MeOH-d₄ 1:1, 400/100 MHz) Compost 77

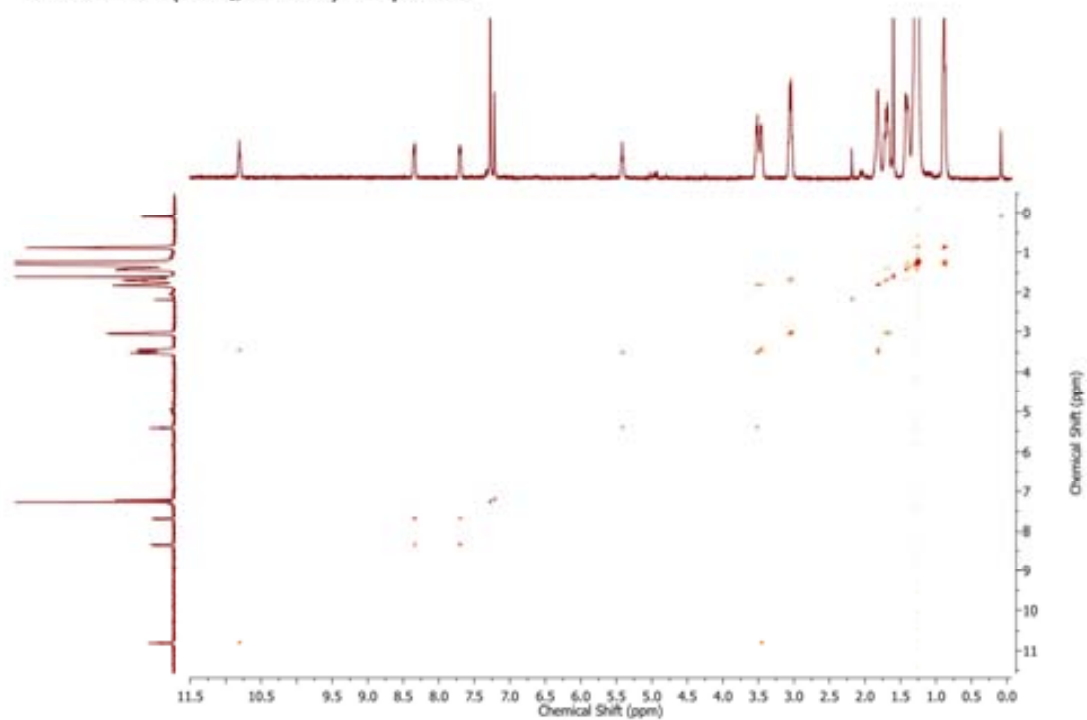
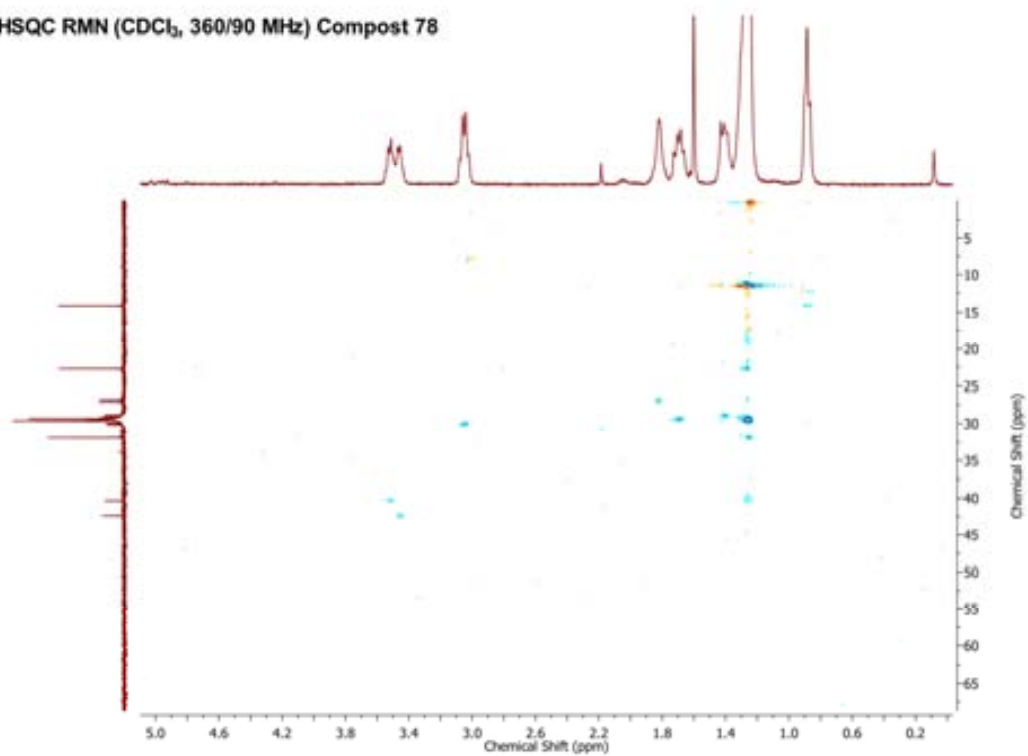


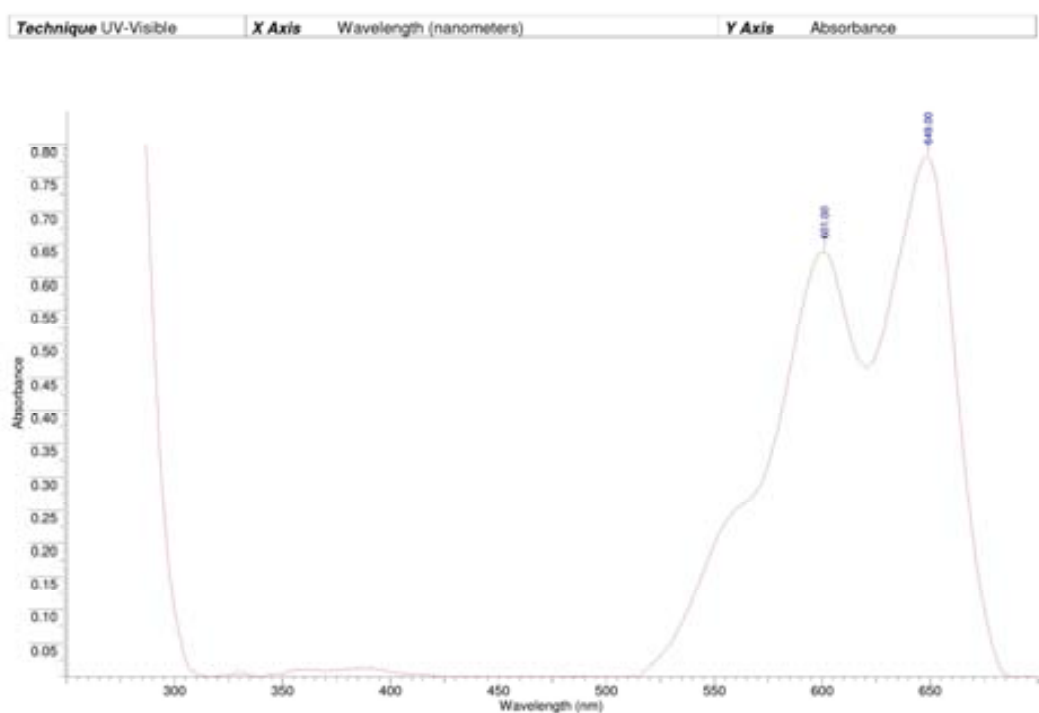
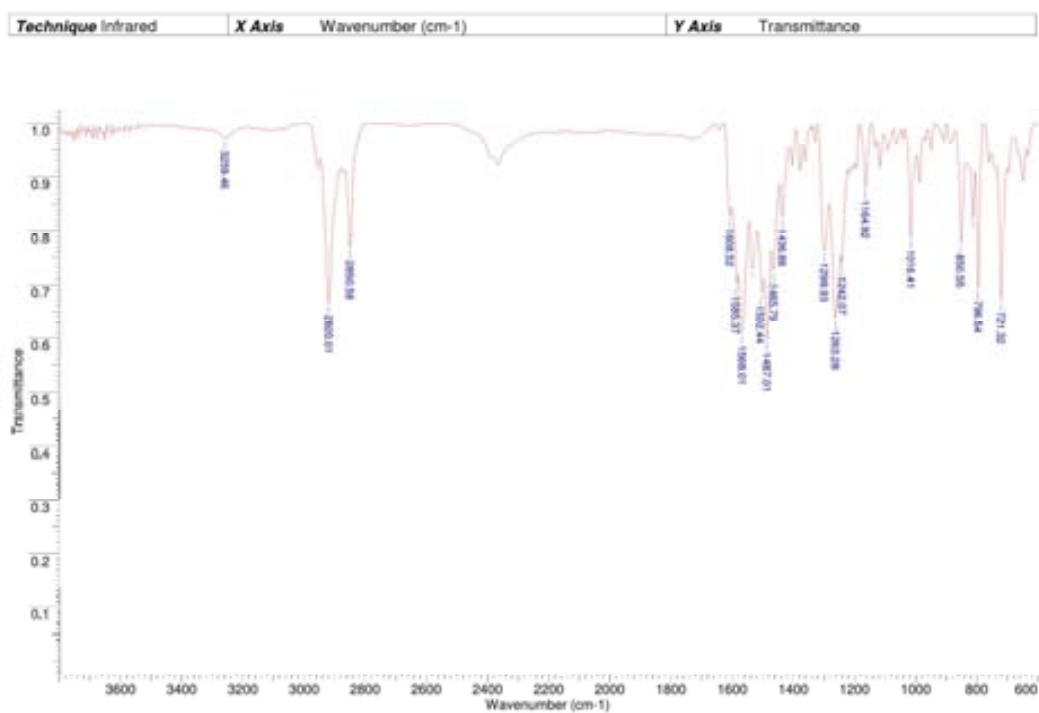
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	--------------------------------	--------	---------------

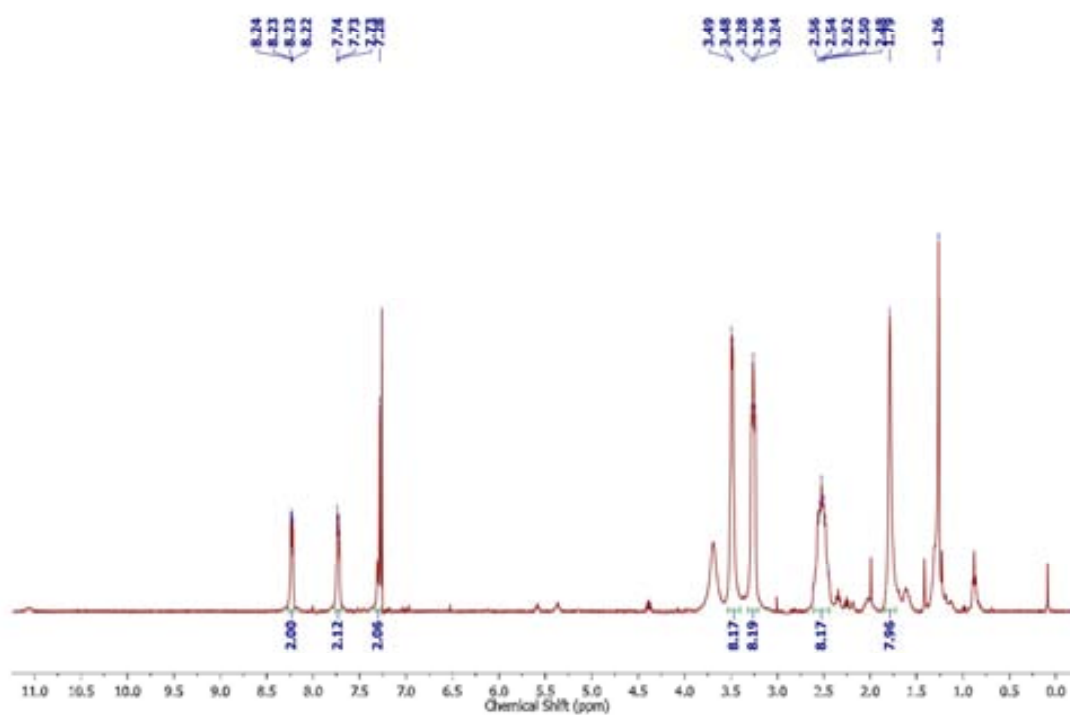
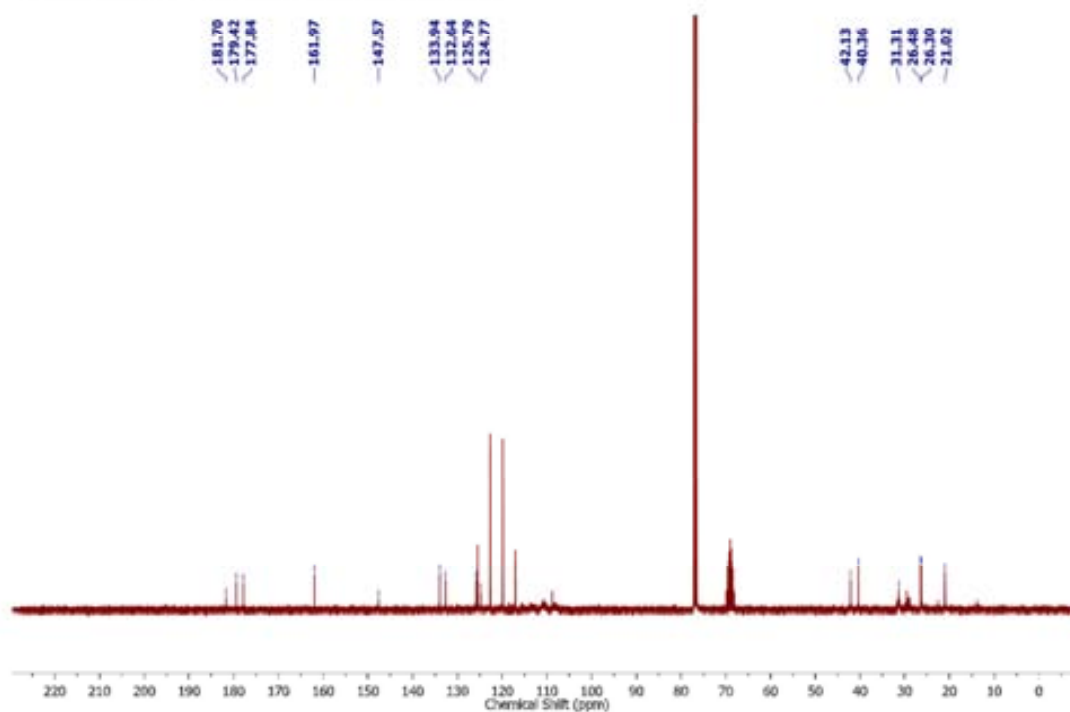


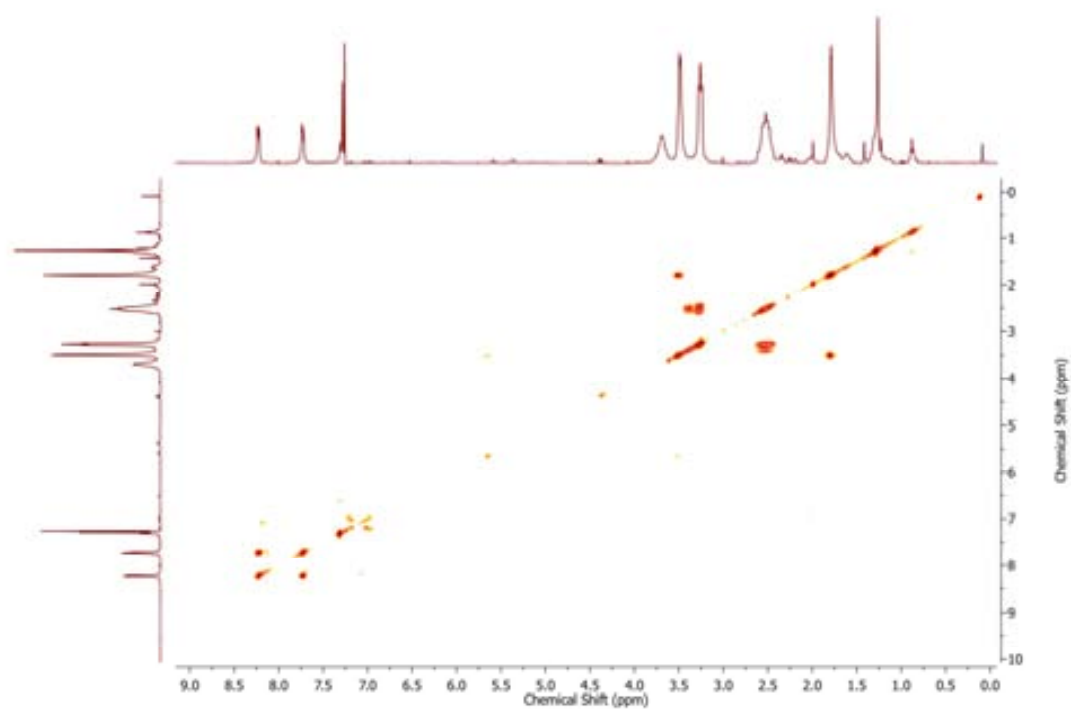
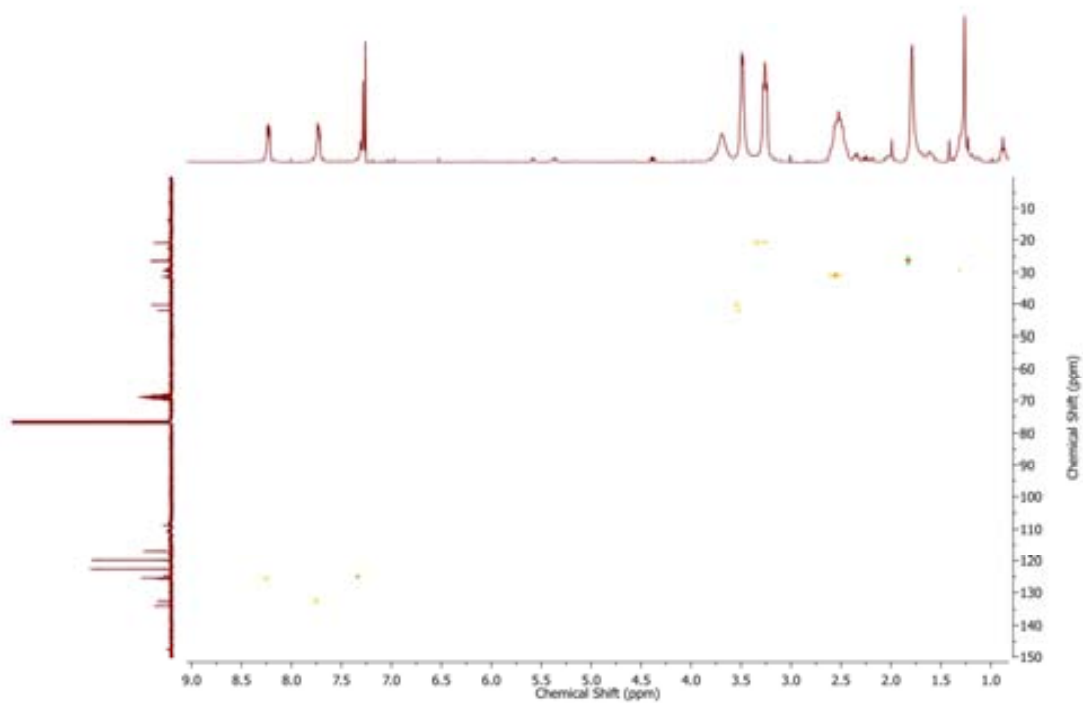


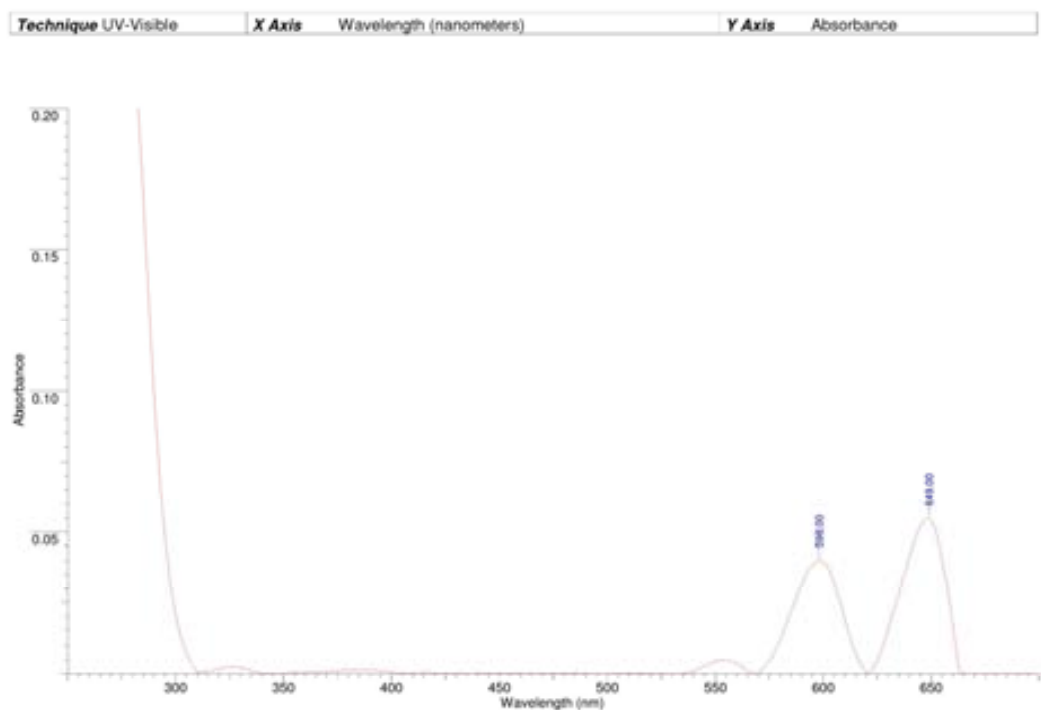
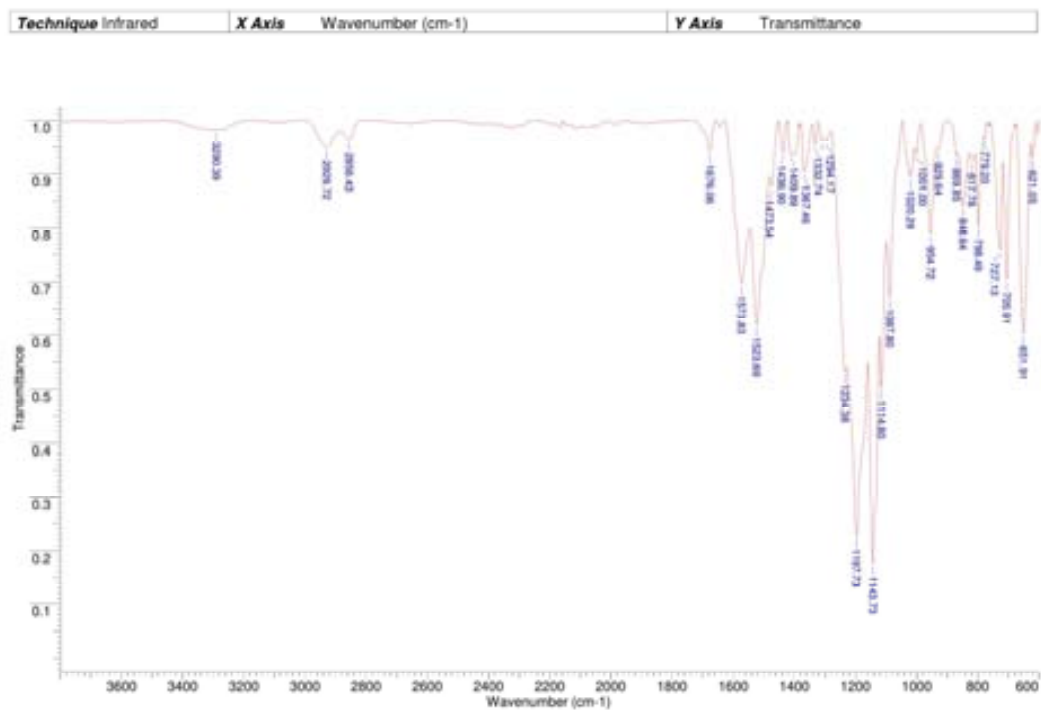


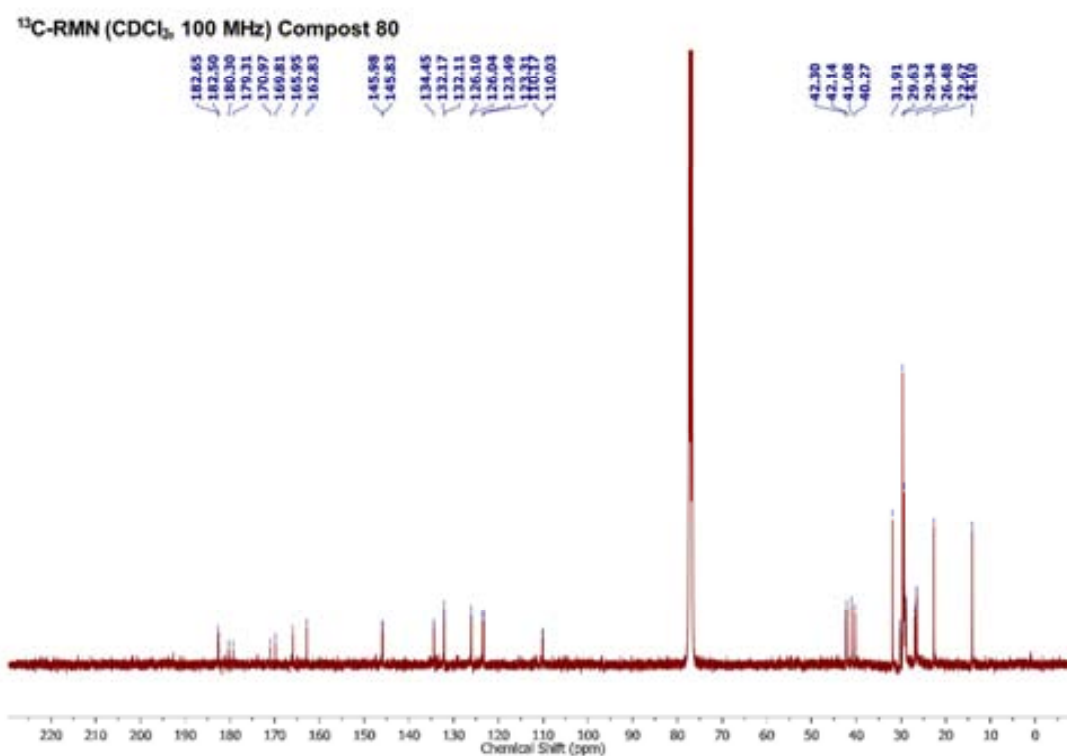
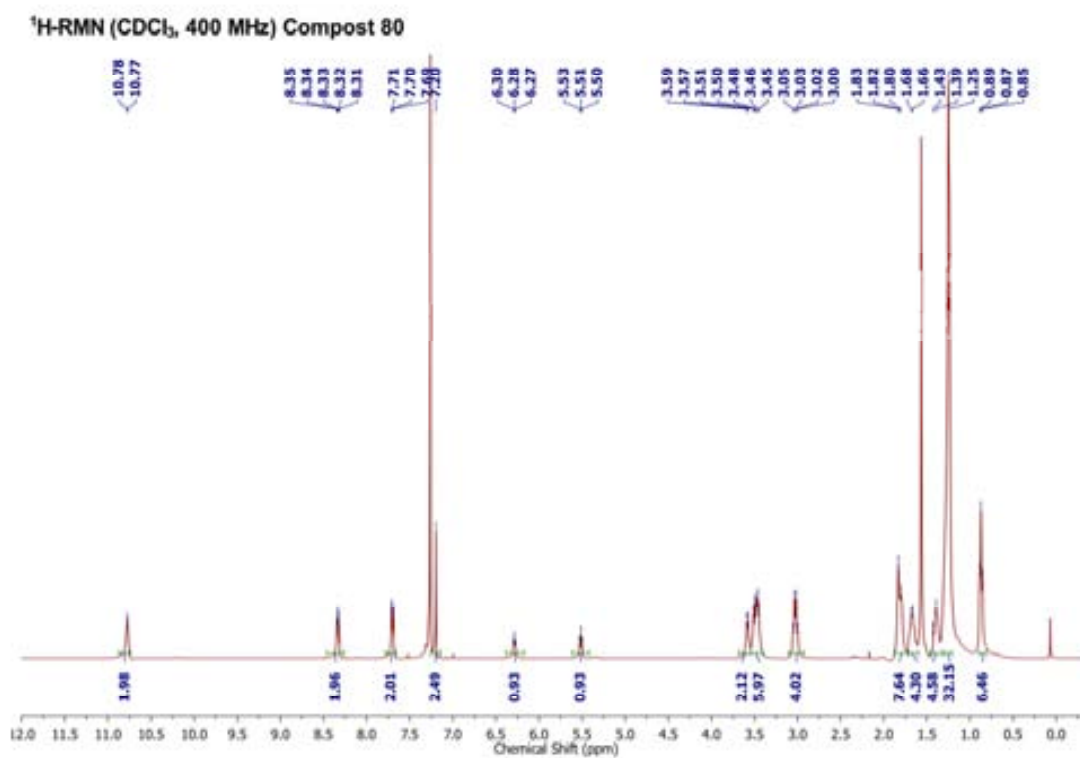
2D COSY RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 782D HSQC RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 78

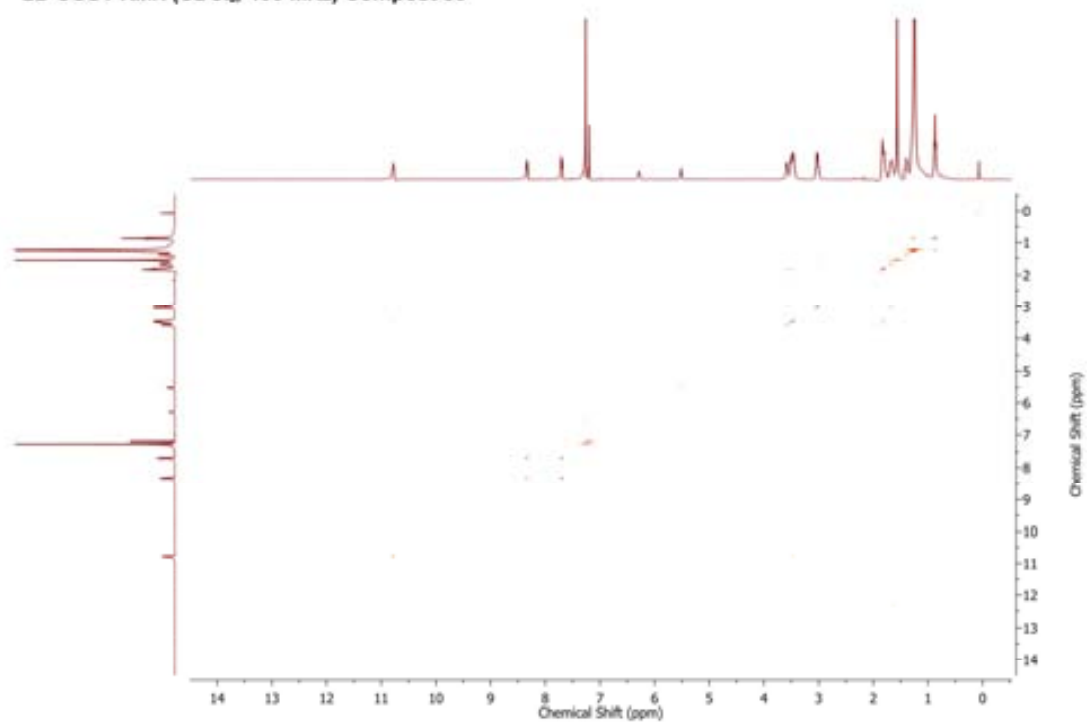


^1H -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 400MHz) Compost 79 ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 100 MHz) Compost 79

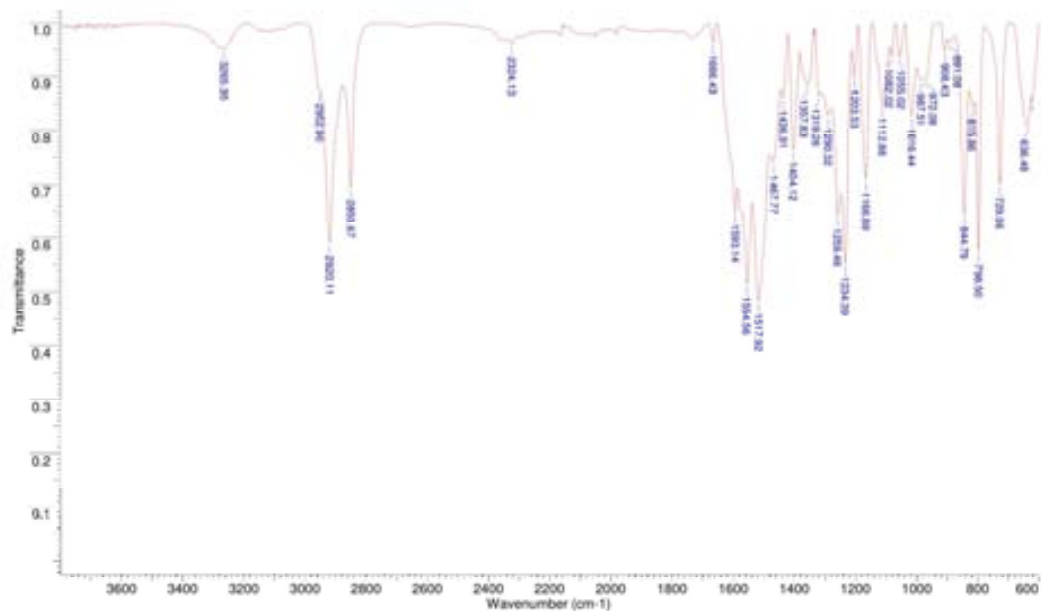
2D COSY ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 400 MHz) Compost 792D HSQC RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{HFIP-d}_2$, 400/100 MHz) Compost 79

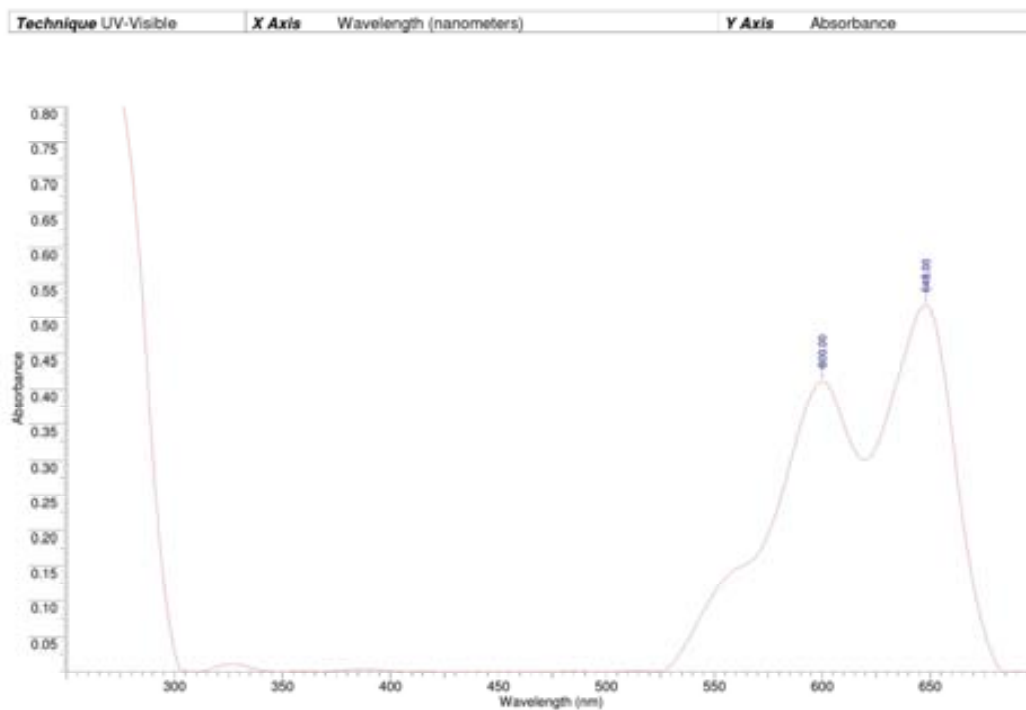
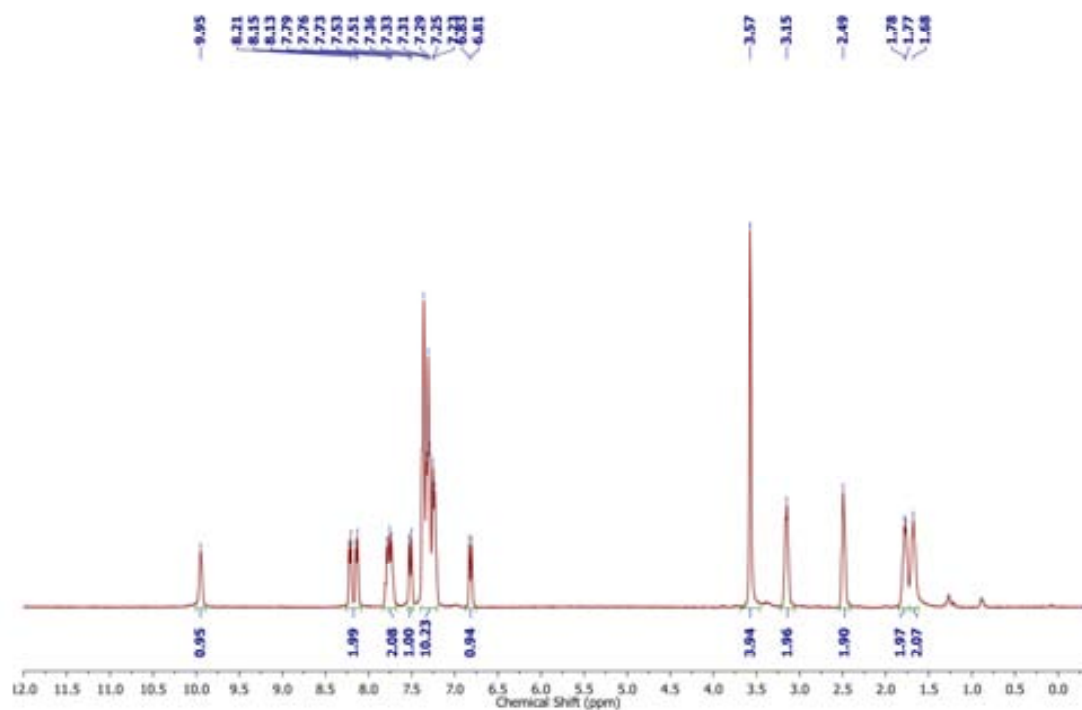


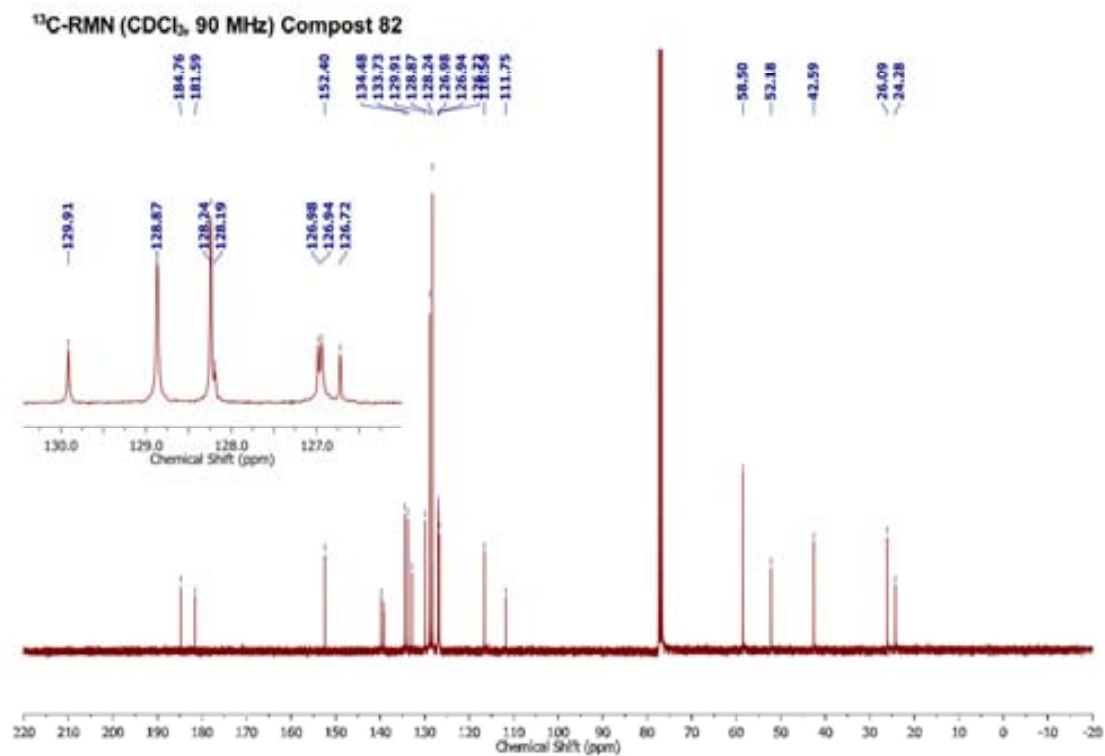


2D COSY RMN (CDCl₃, 400 MHz) Compost 80

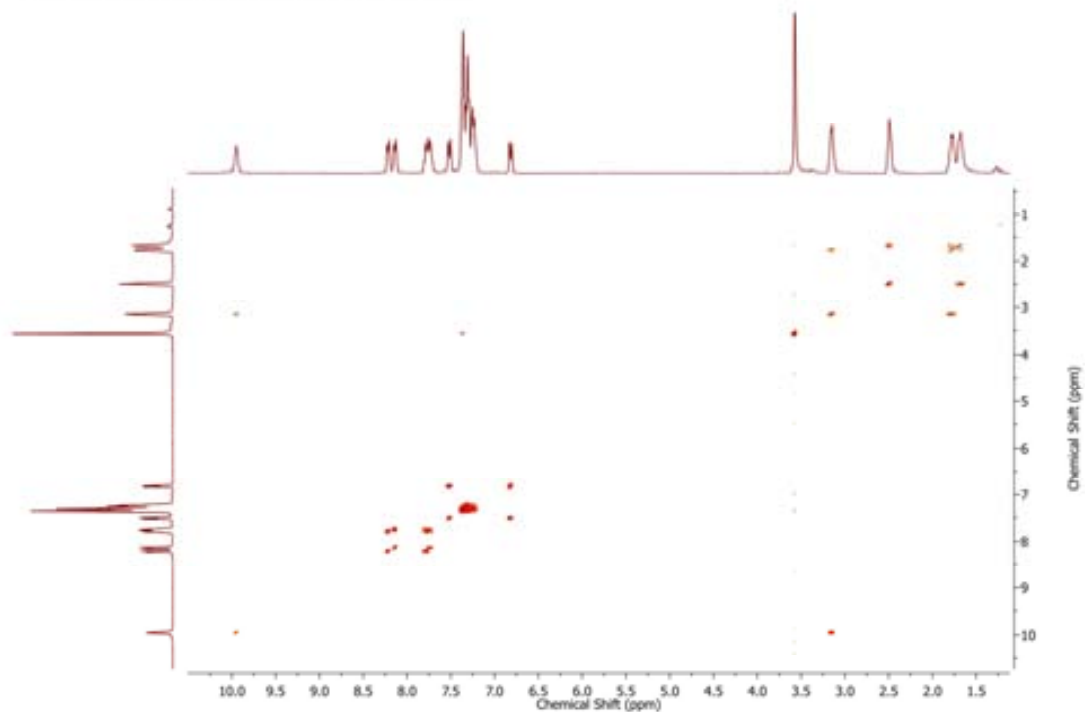
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	--------------------------------	--------	---------------



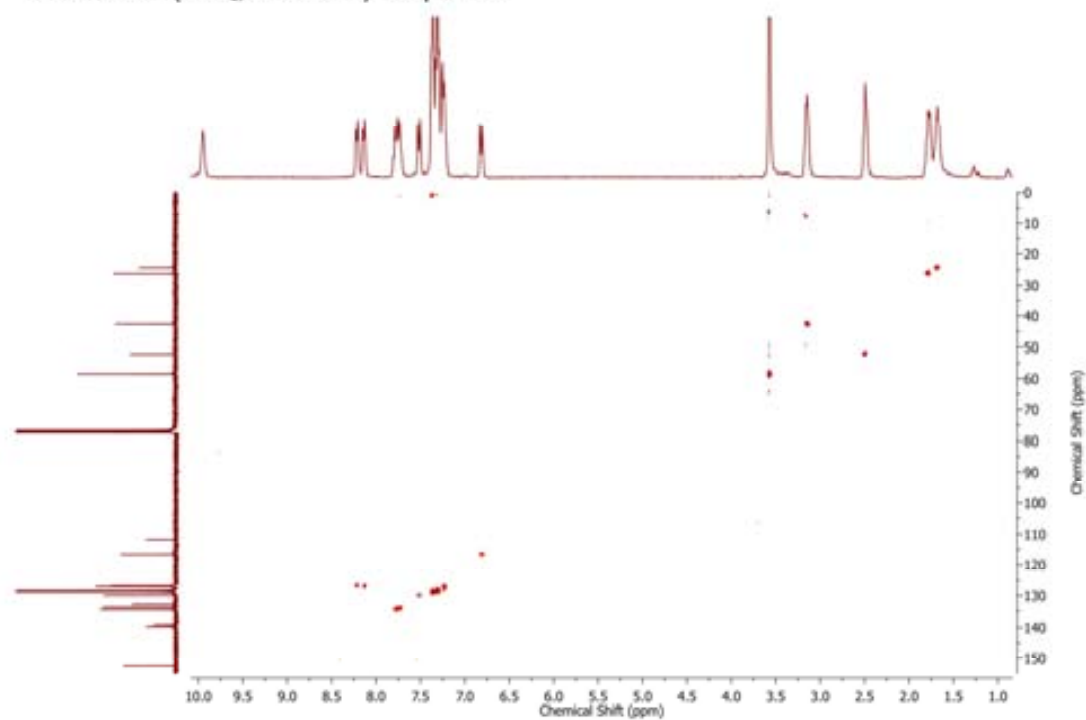
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 82



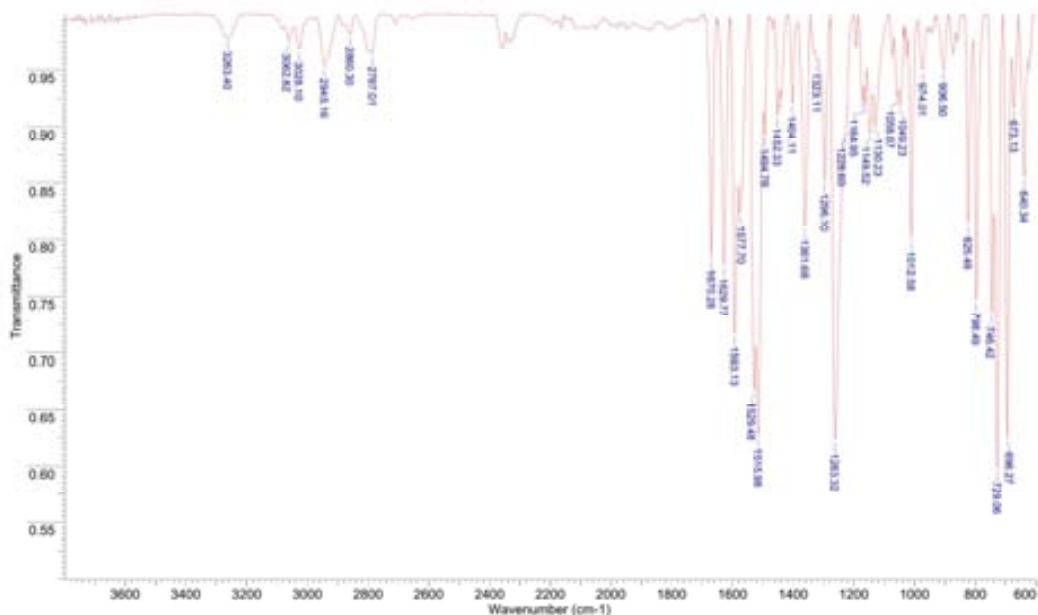
2D COSY RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 82

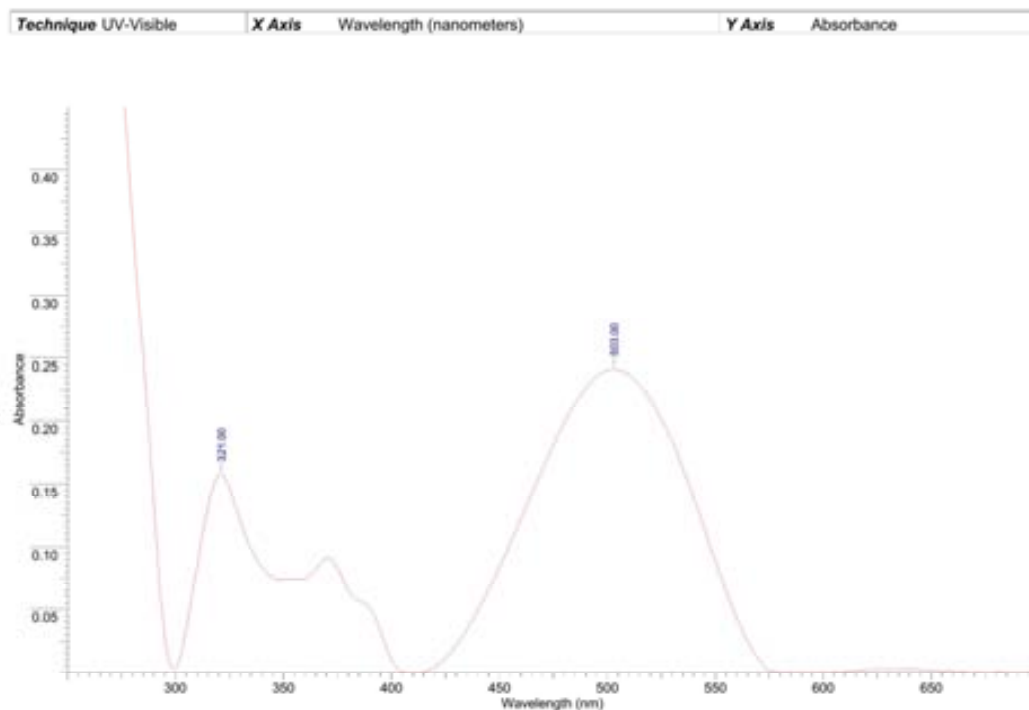


2D HSQC RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 82

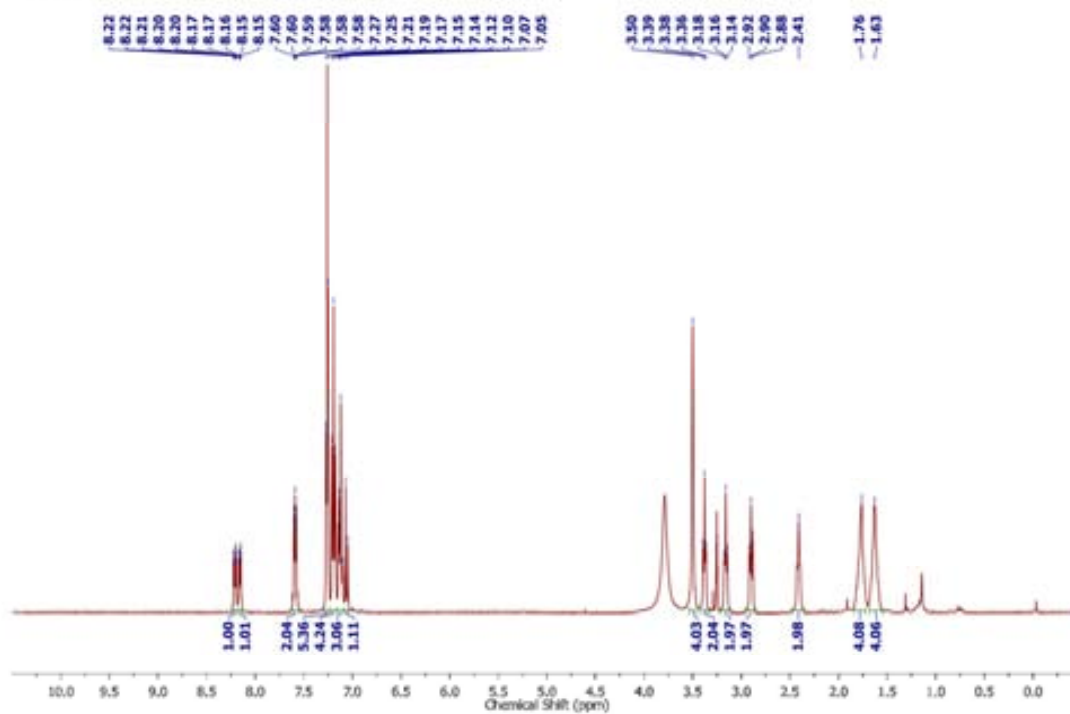


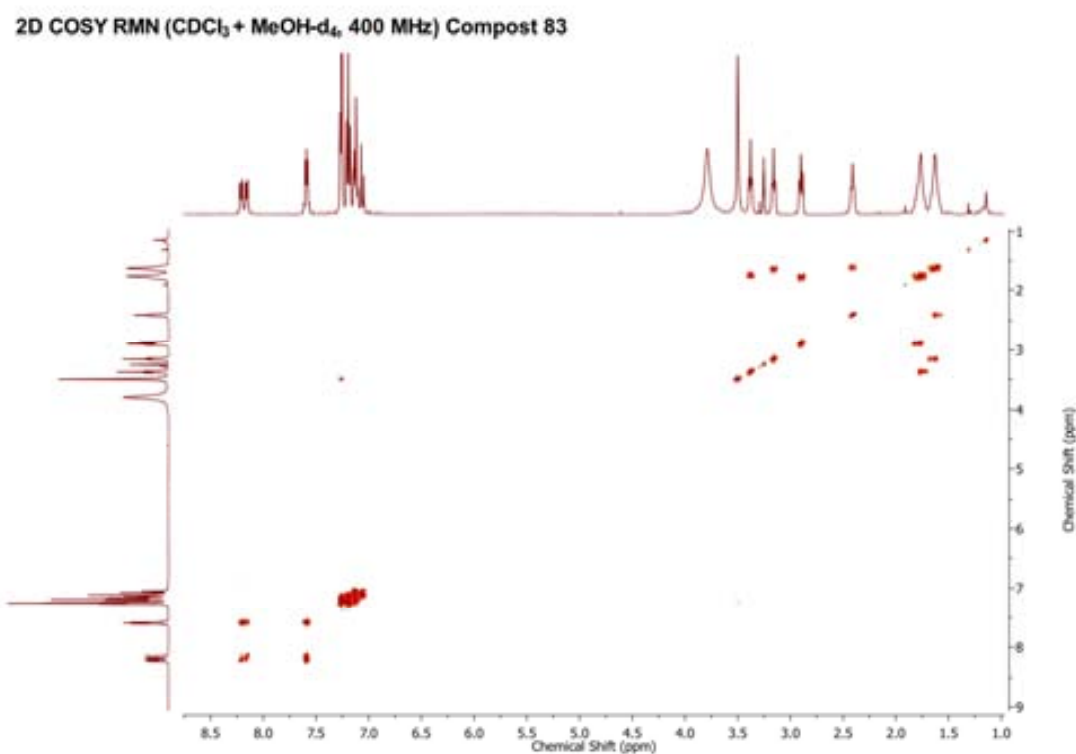
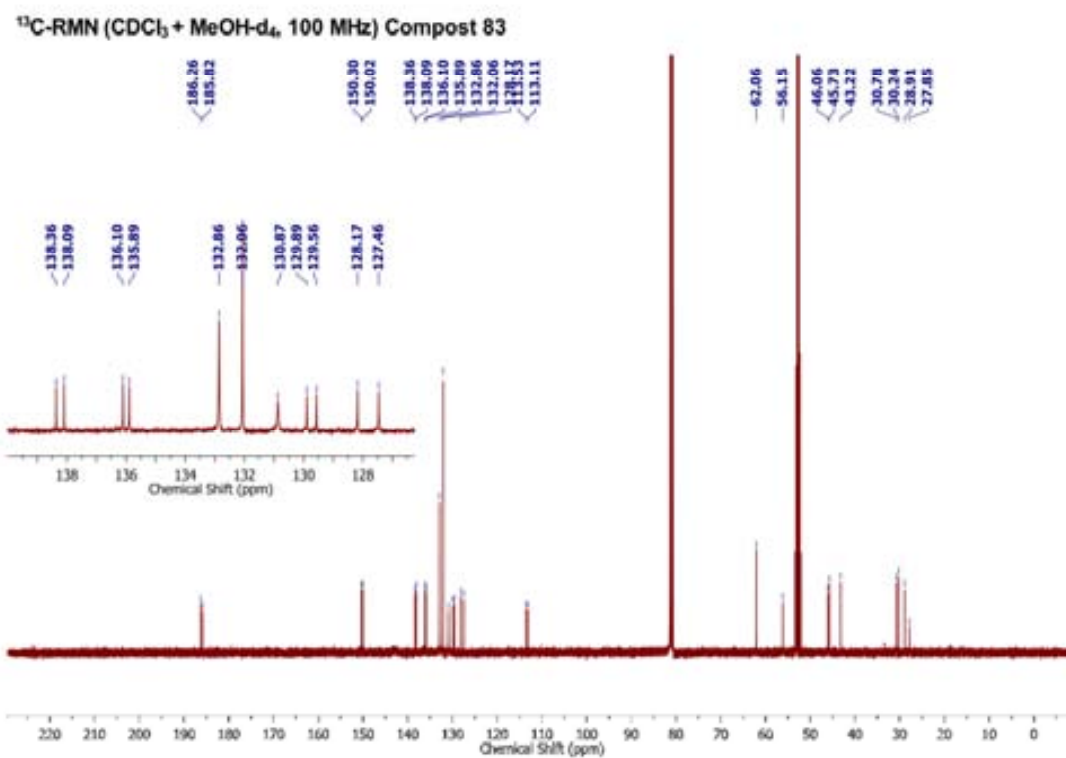
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	--------------------------------	--------	---------------

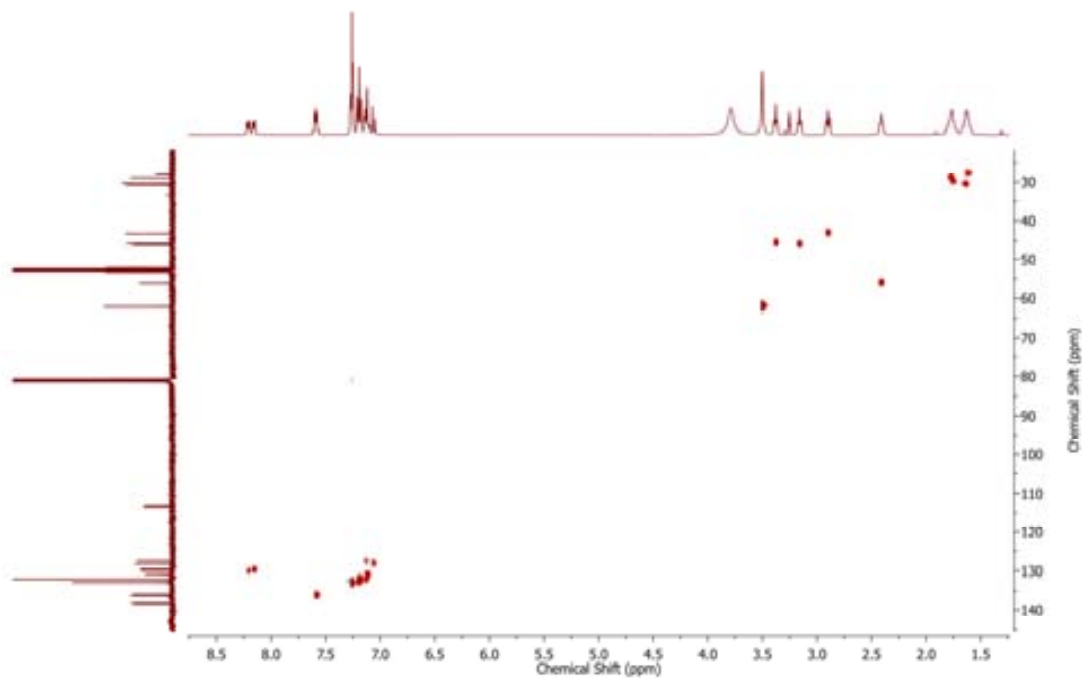




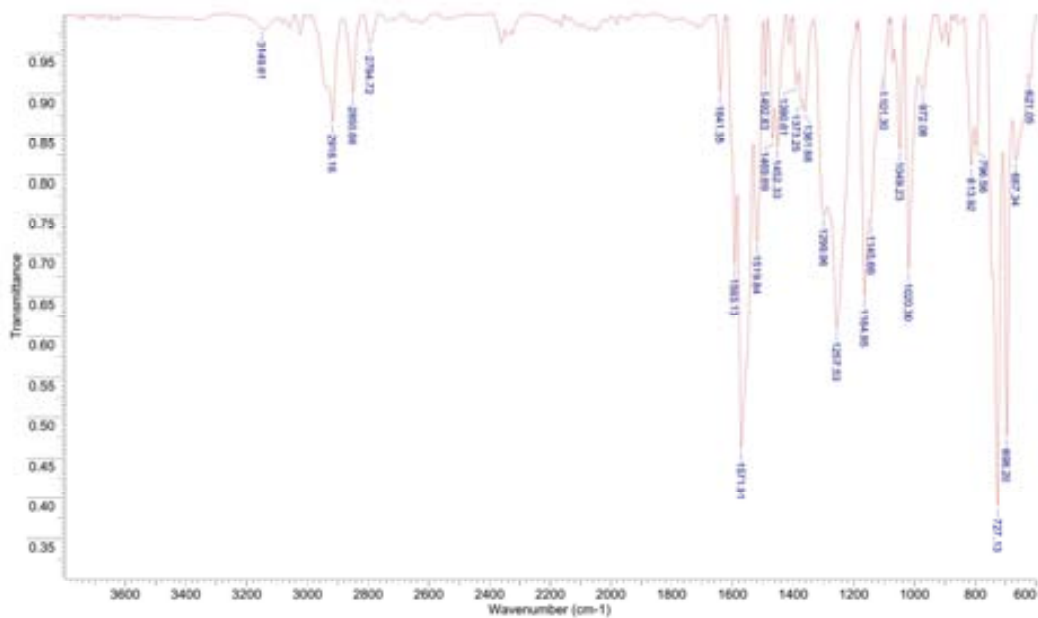
¹H-RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 400 MHz) Compost 83

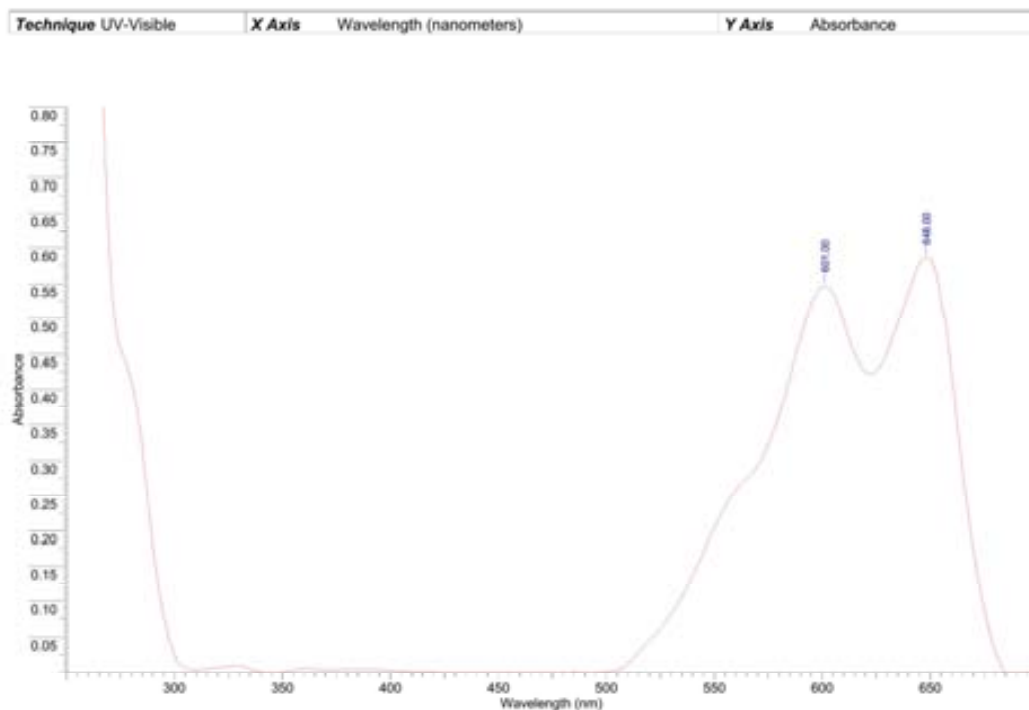




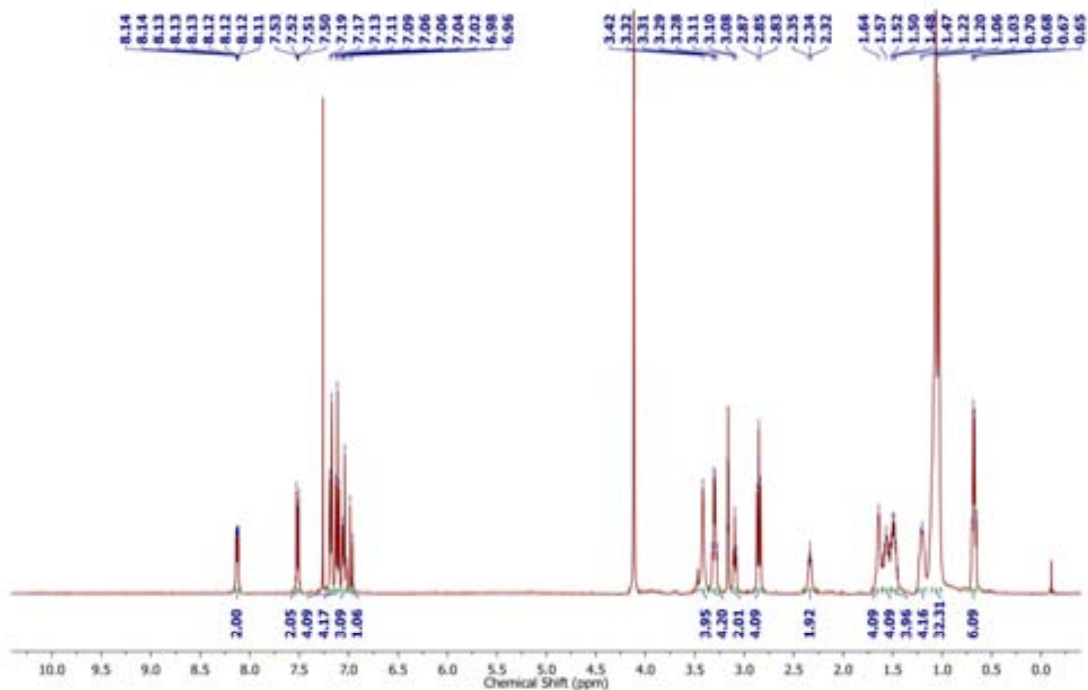
2D HSQC RMN (CDCl₃ + MeOH-d₄, 400/100 MHz) Compost 83

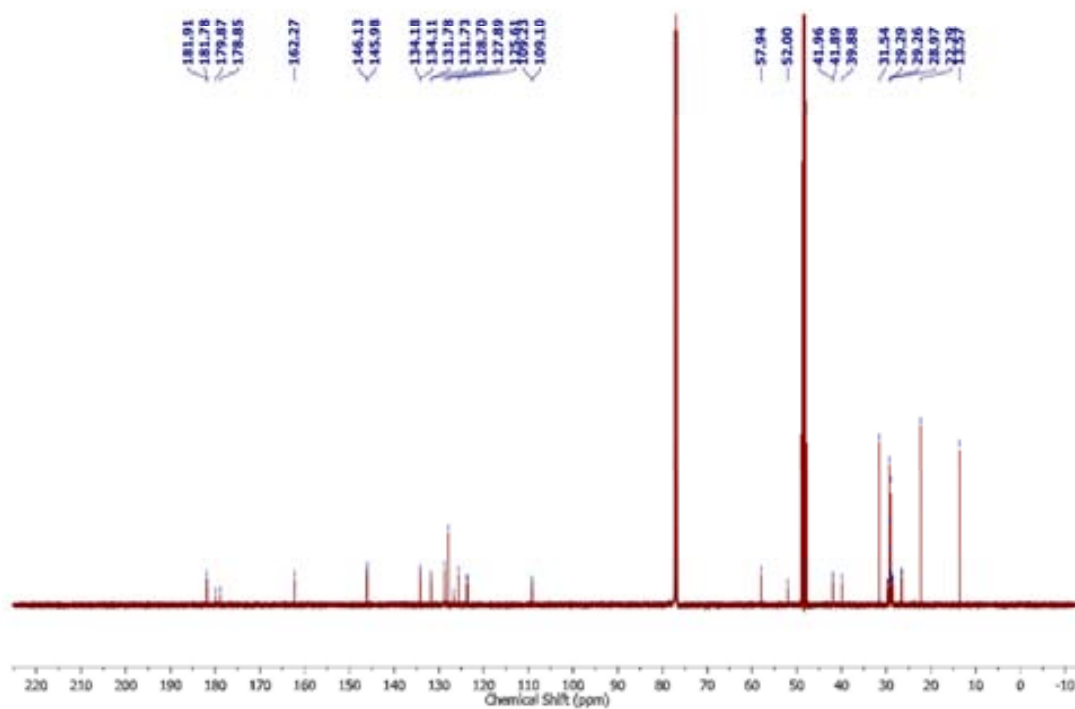
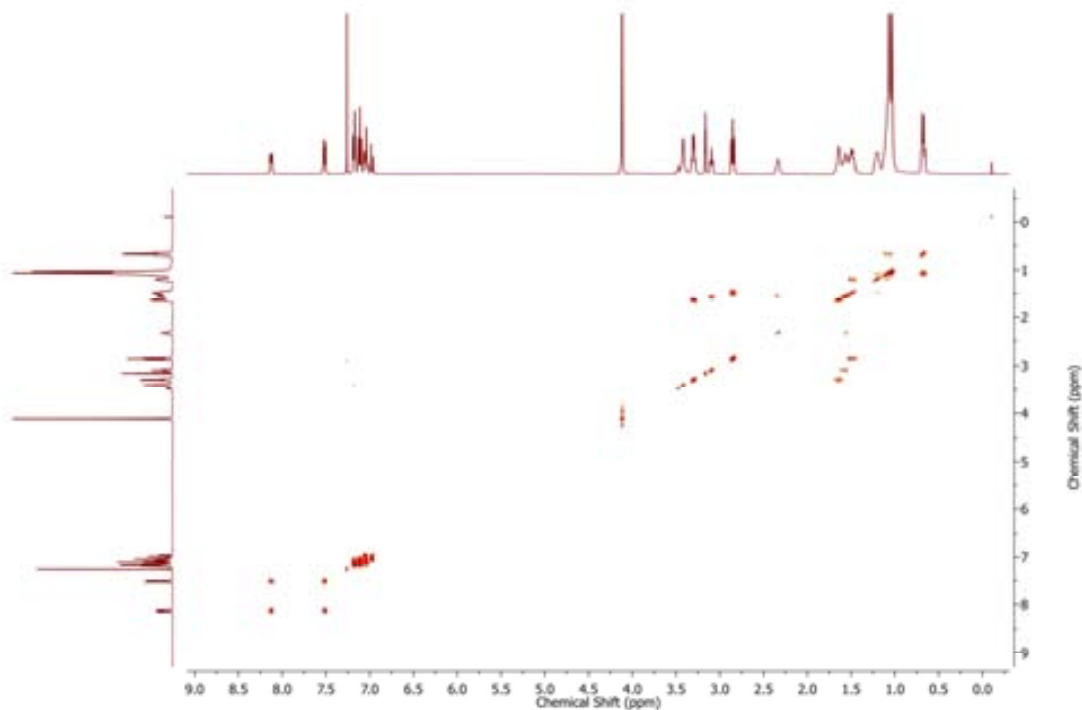
Technique Infrared	X Axis Wavenumber (cm-1)	Y Axis Transmittance
--------------------	--------------------------	----------------------



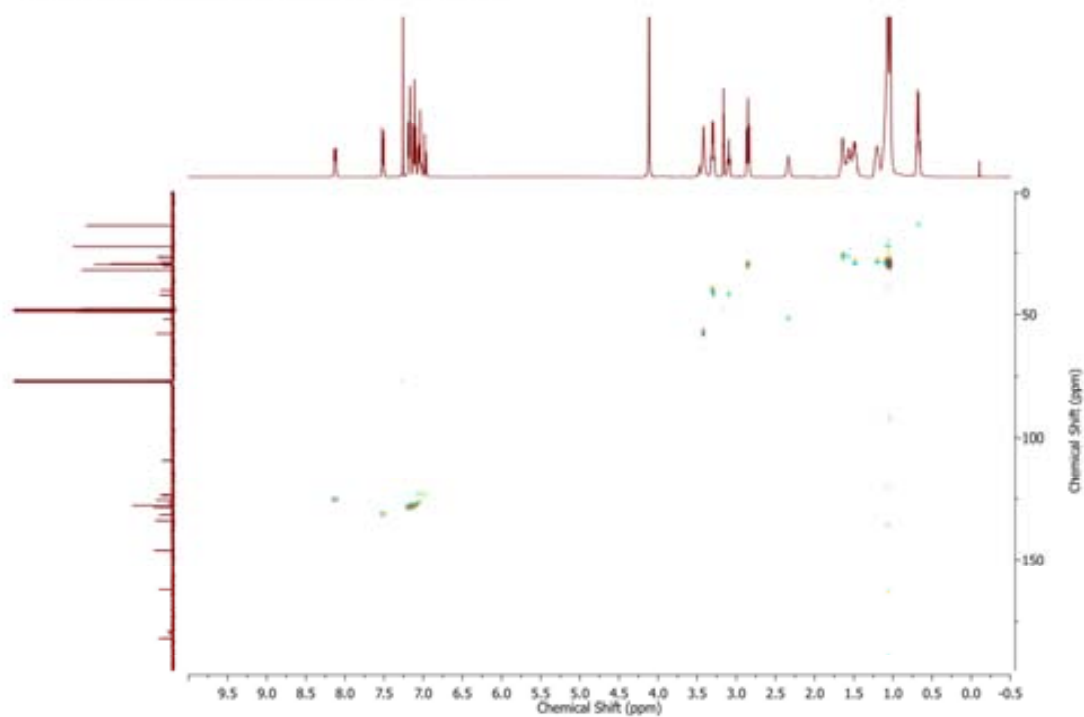


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) Compost 84

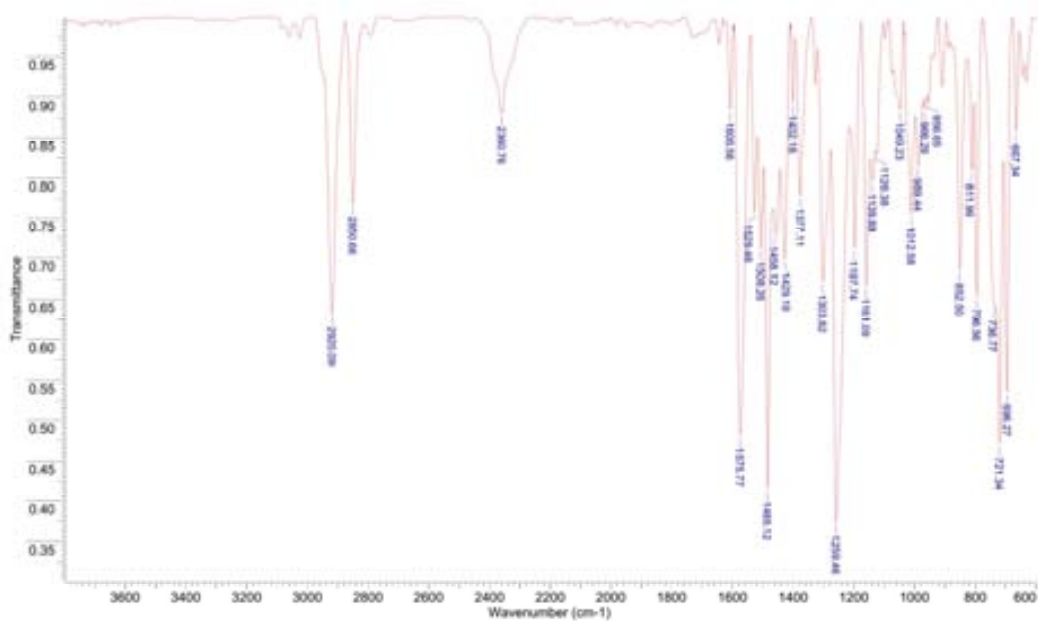


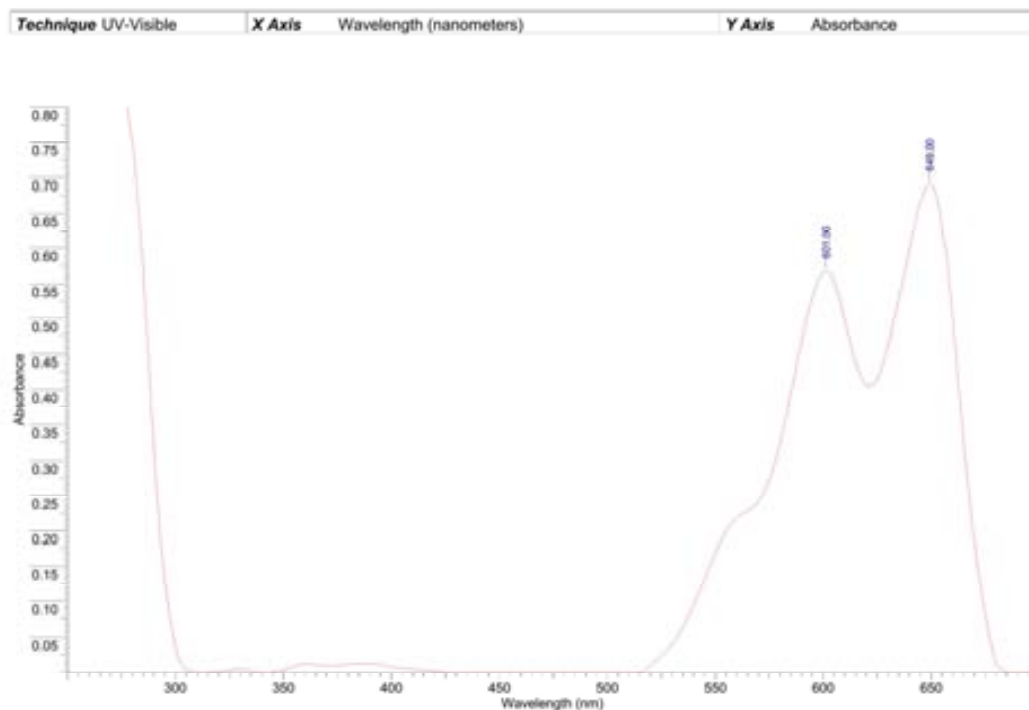
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 90 MHz) Compost 842D COSY RMN (CDCl_3 , 360 MHz) Compost 84

2D HSQC RMN (CDCl₃, 360/90 MHz) Compost 84

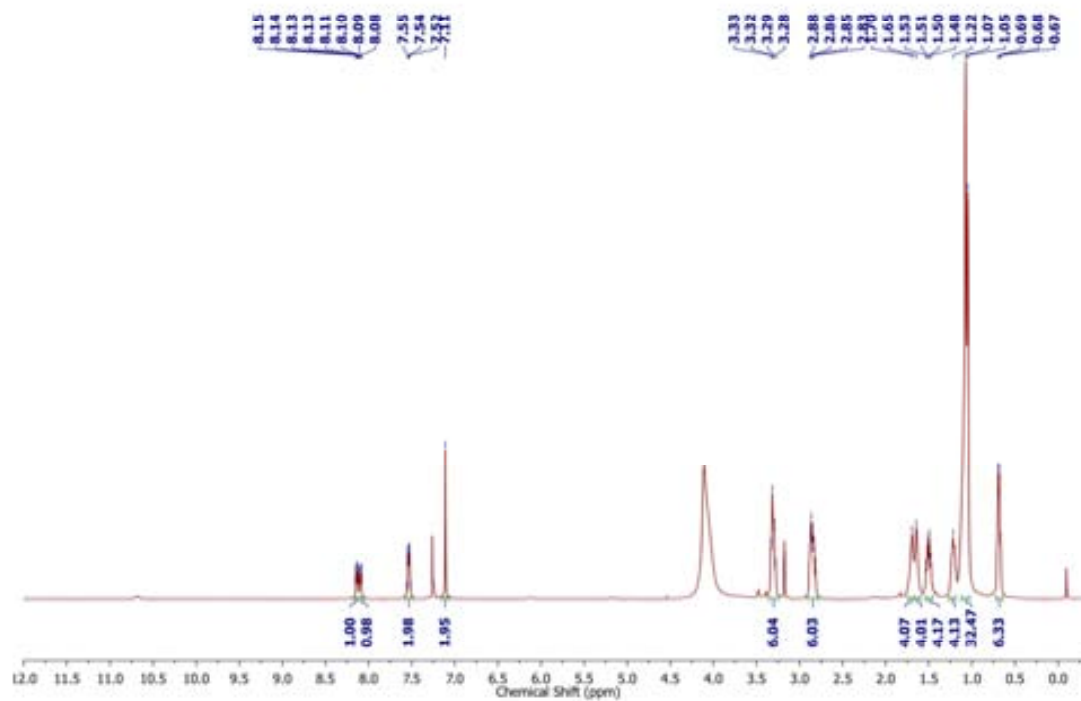


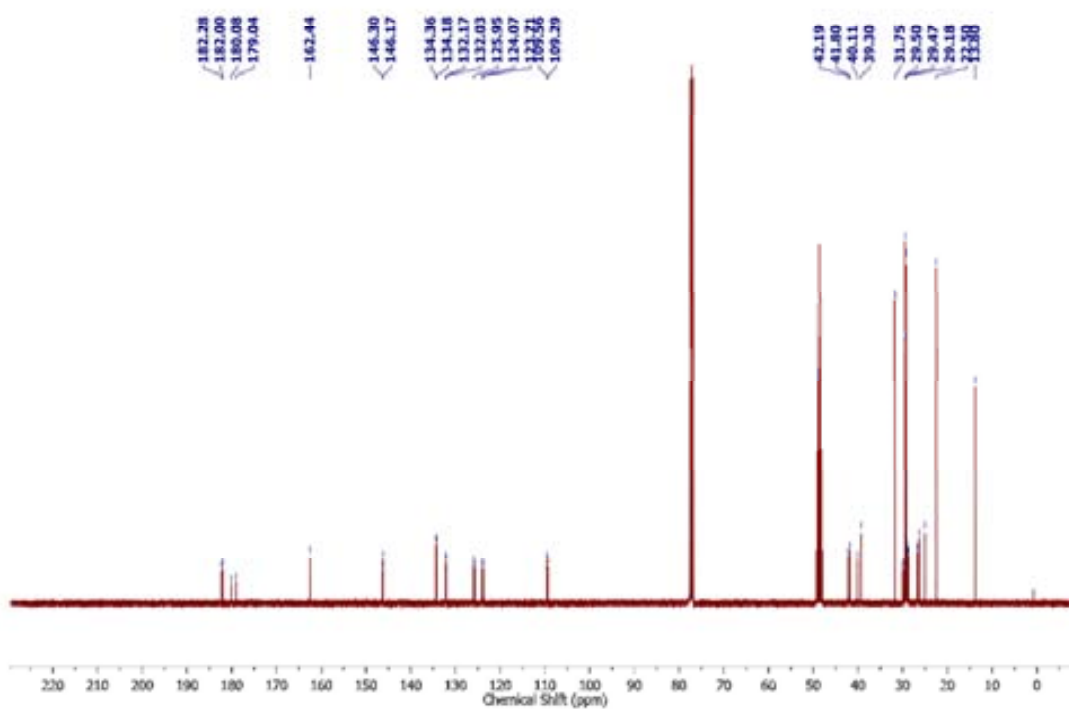
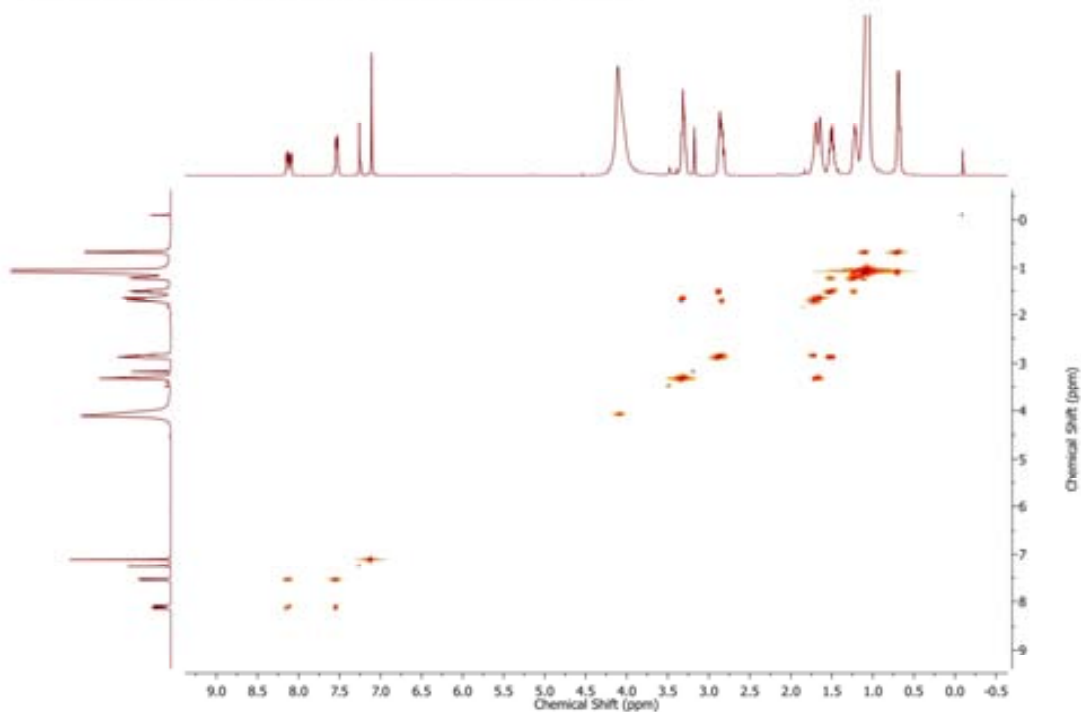
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	---------------

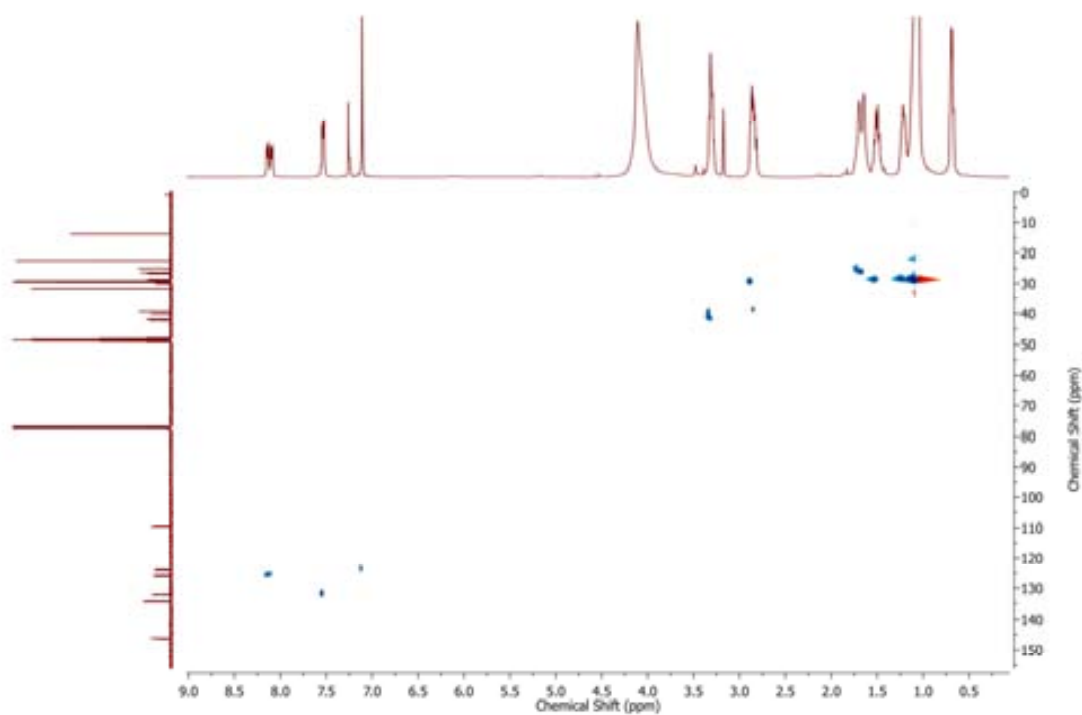




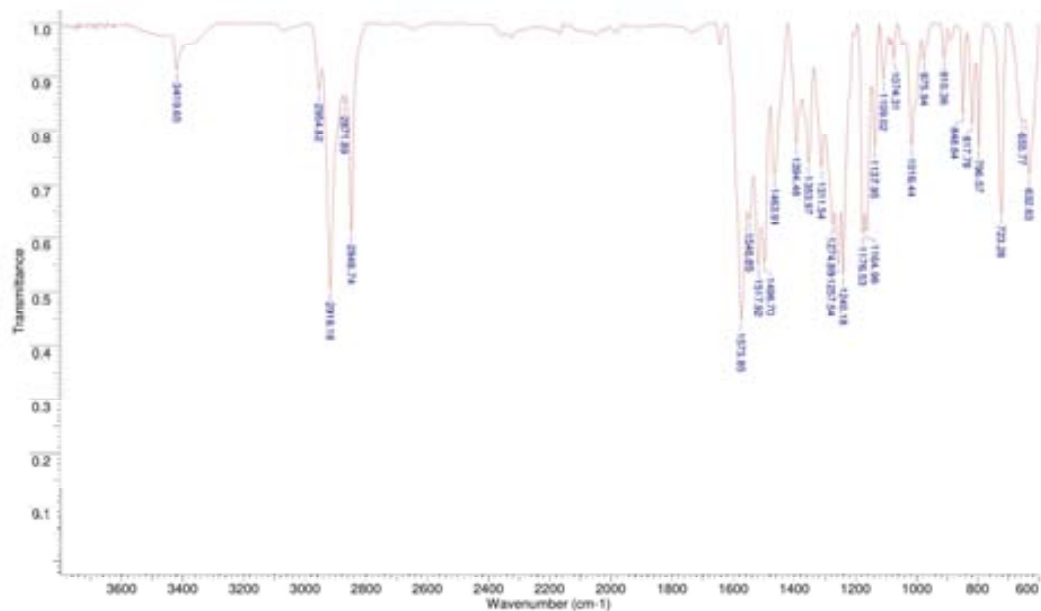
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + 0.2 \text{ mL MeOH-}d_4$, 400 MHz) Compost 86

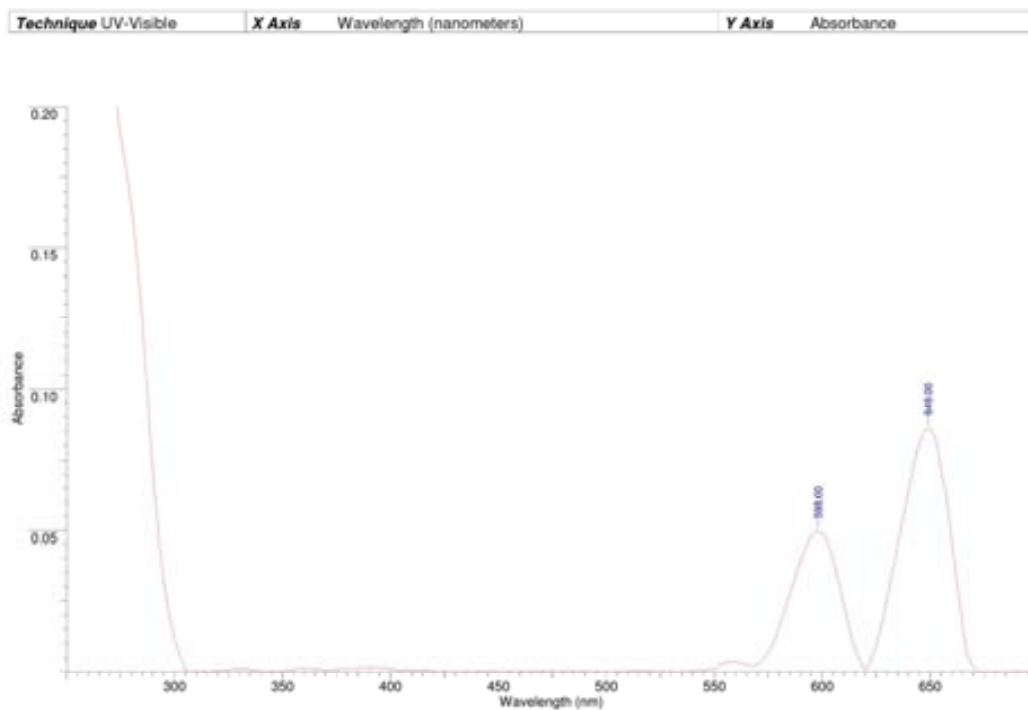


^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + 0.2 \text{ mL MeOH-d}_4$, 100 MHz) Compost 862D COSY RMN ($\text{CDCl}_3 + 0.2 \text{ mL MeOH-d}_4$, 400 MHz) Compost 86

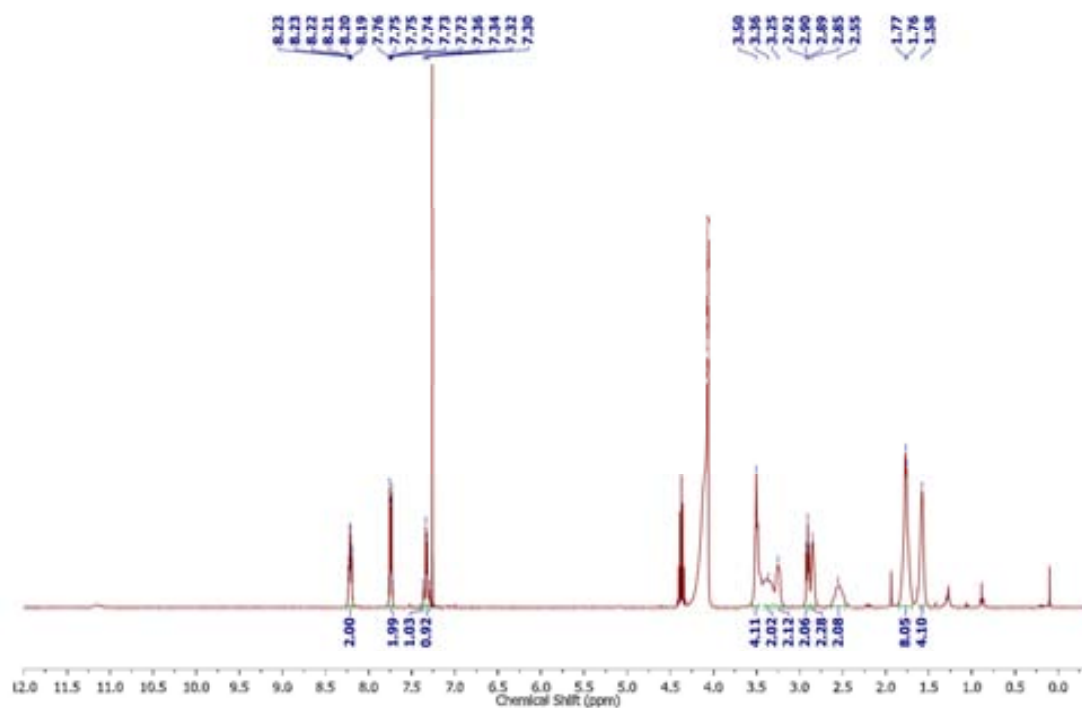
2D HSQC RMN (CDCl₃ + 0.2 mL MeOH-d₄, 400/100 MHz) Compost 86

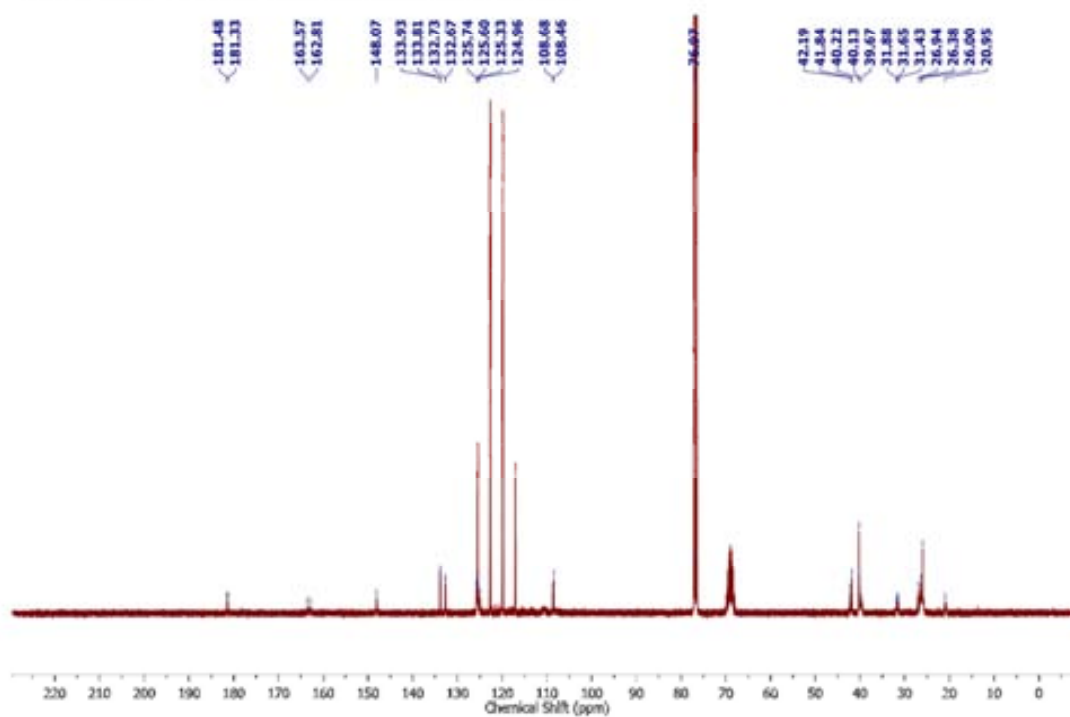
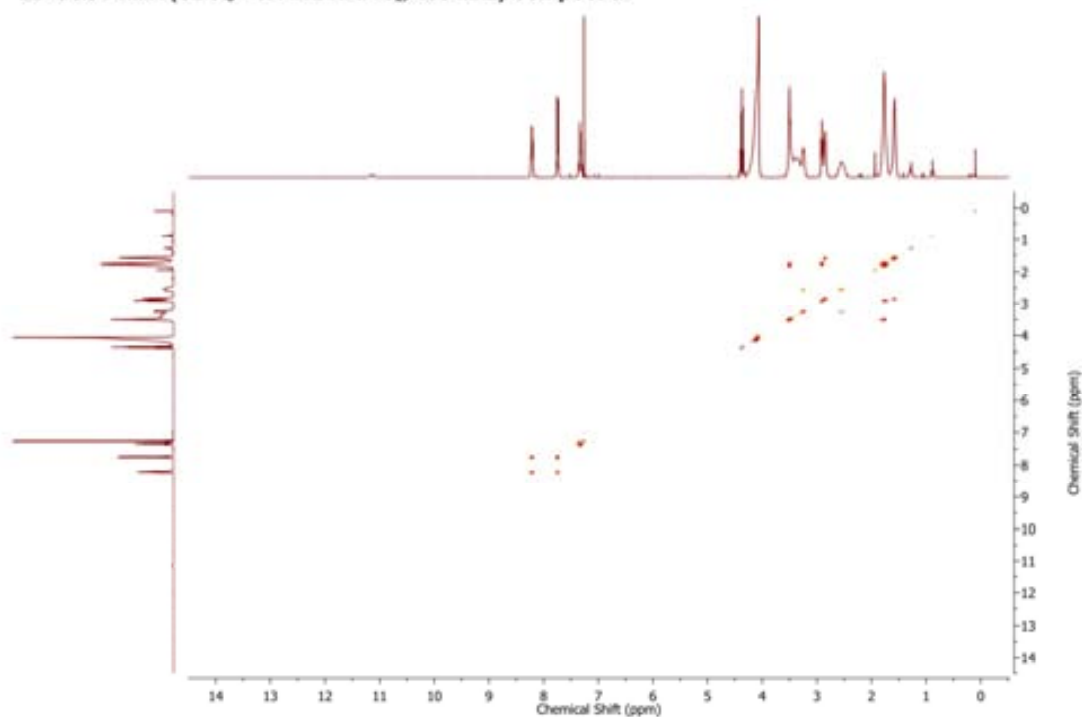
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	--------------------------------	--------	---------------



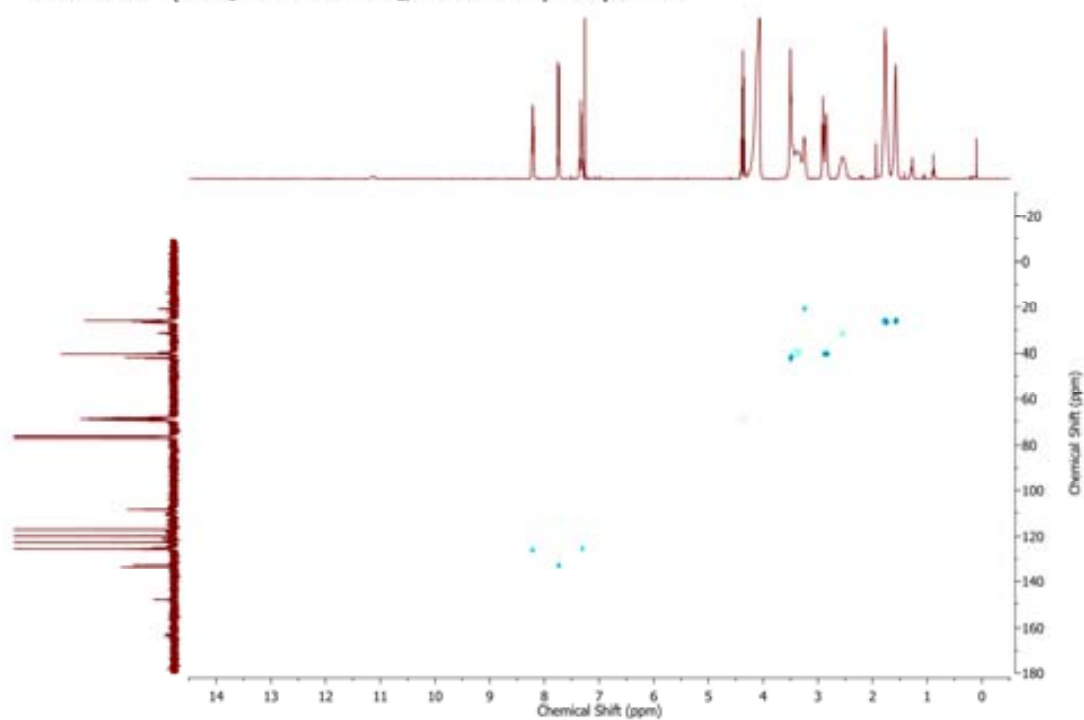


¹H-RMN (CDCl₃ + 0.1 mL HFIP-d₂, 400 MHz) Compost 87

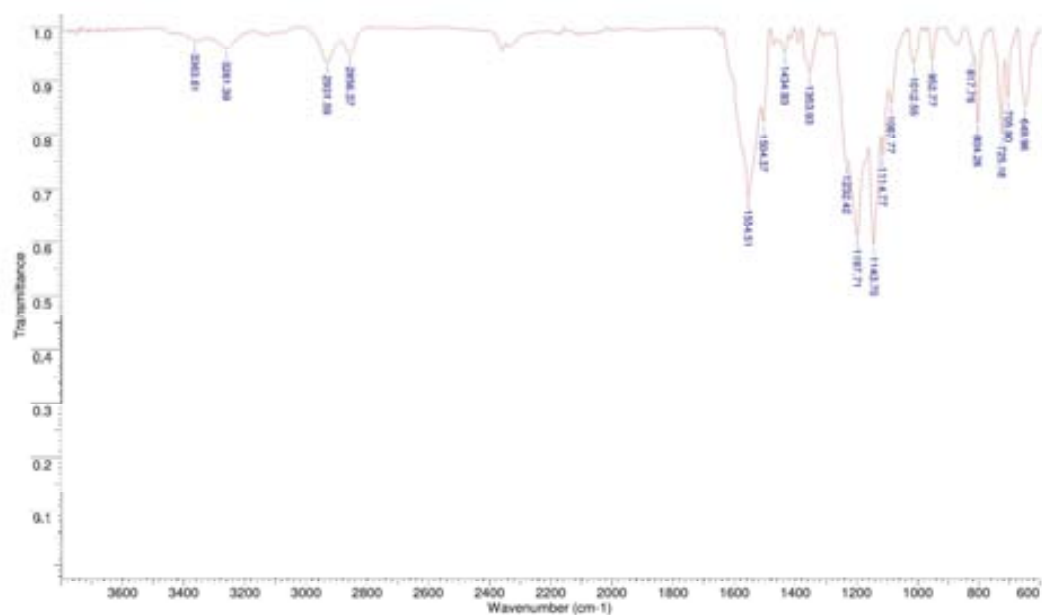


^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + 0.1 \text{ mL HFIP-d}_2$, 100 MHz) Compost 872D COSY NMR ($\text{CDCl}_3 + 0.1 \text{ mL HFIP-d}_2$, 400 MHz) Compost 87

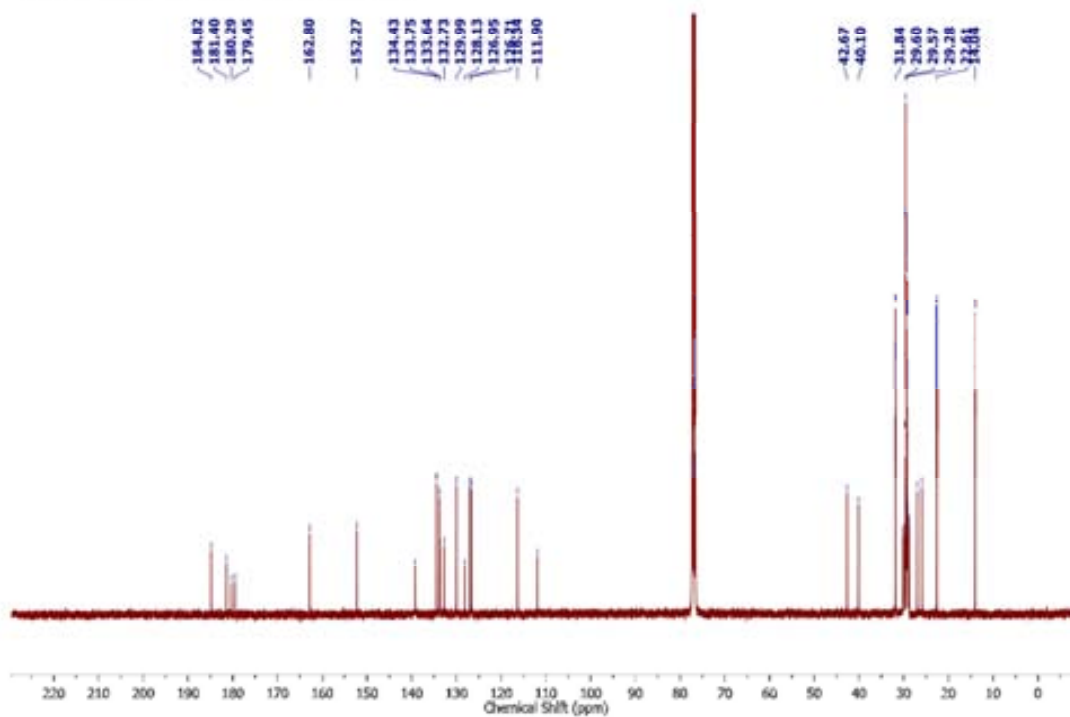
2D HSQC RMN (CDCl₃ + 0.1 mL HFIP-d₂, 400/100 MHz) Compost 87



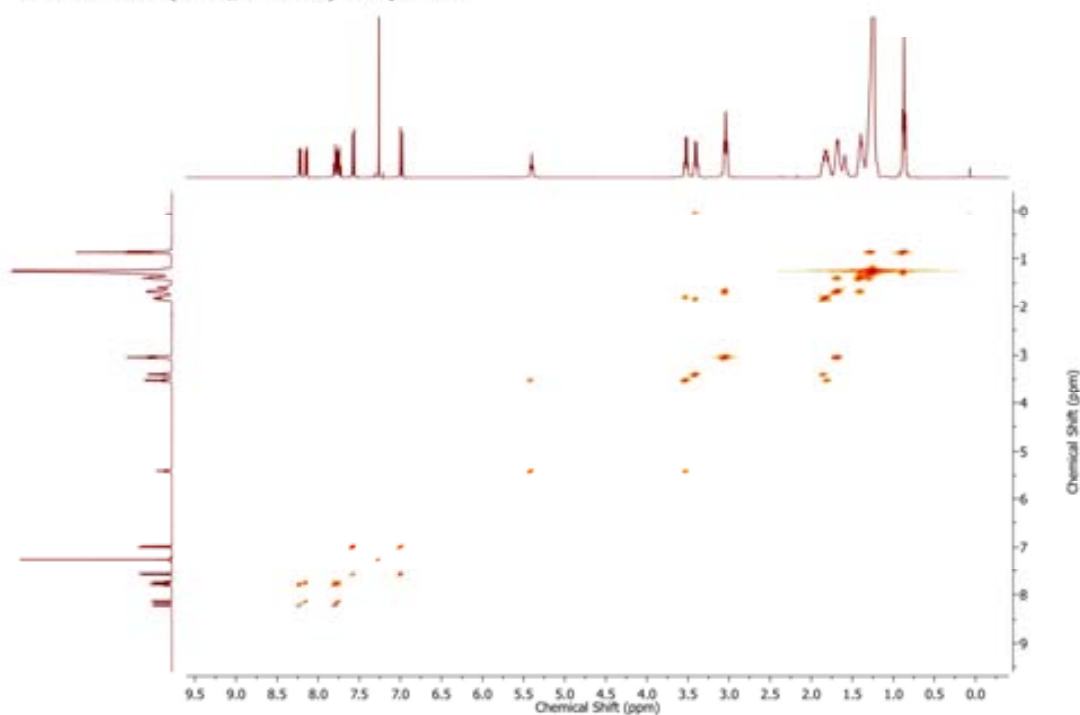
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	---------------

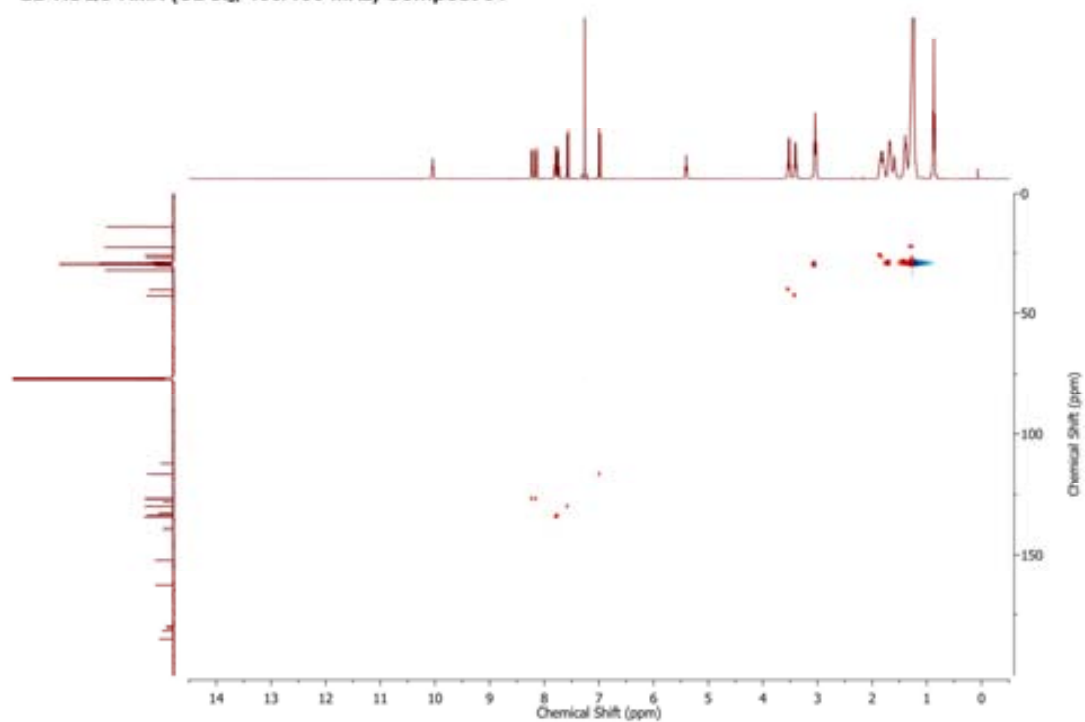


¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) Compost 91

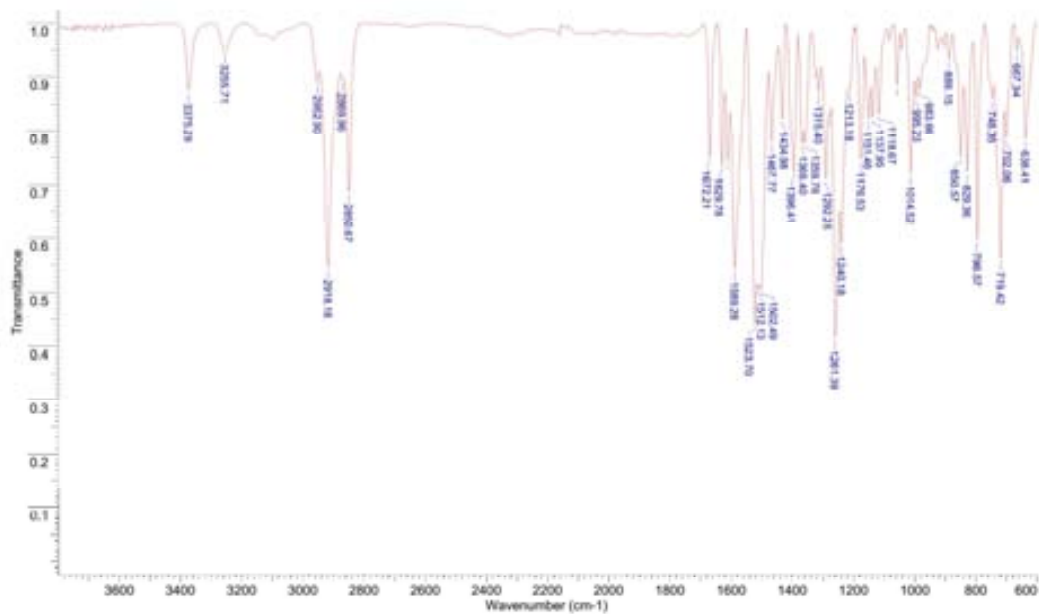


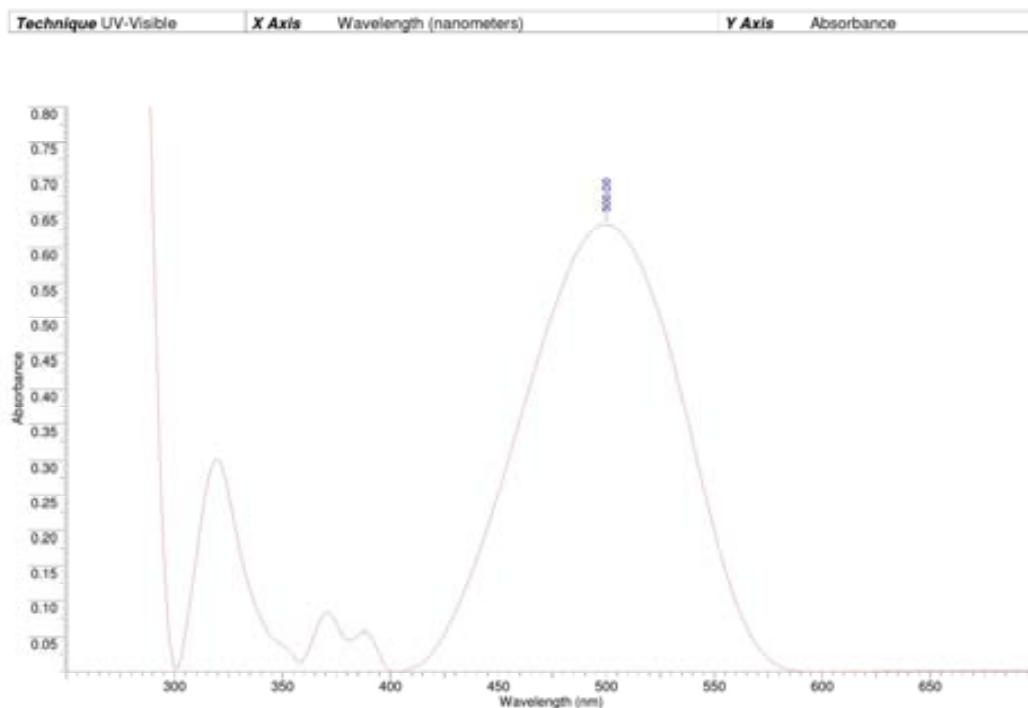
2D COSY RMN (CDCl₃, 400 MHz) Compost 91



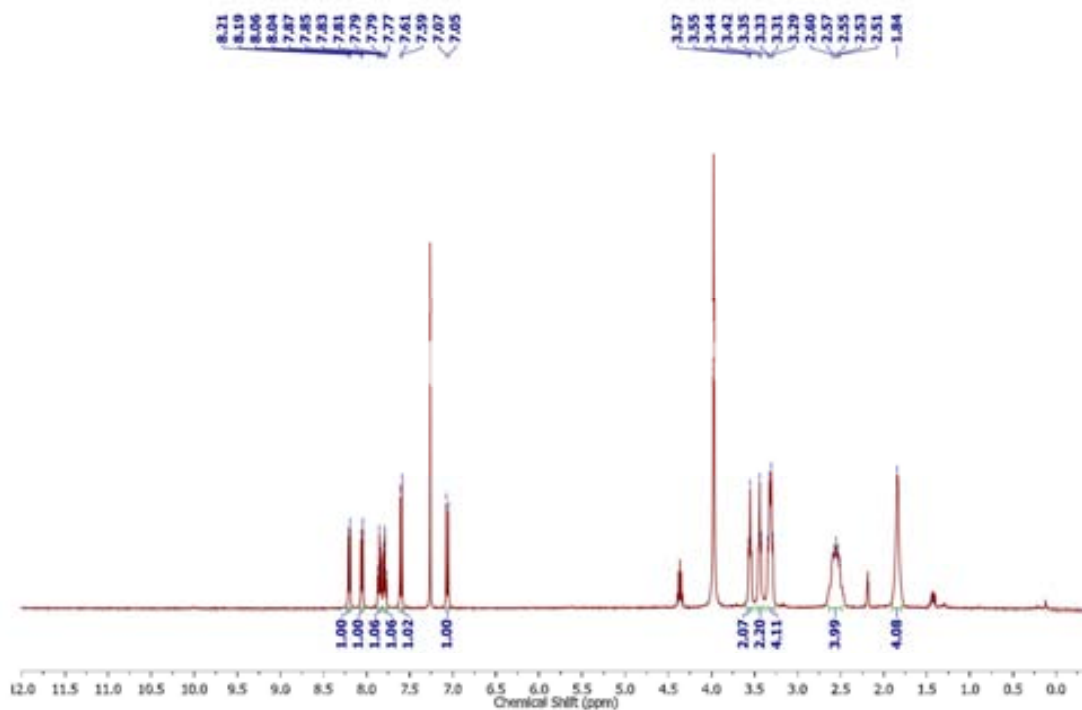
2D HSQC RMN (CDCl₃, 400/100 MHz) Compost 91

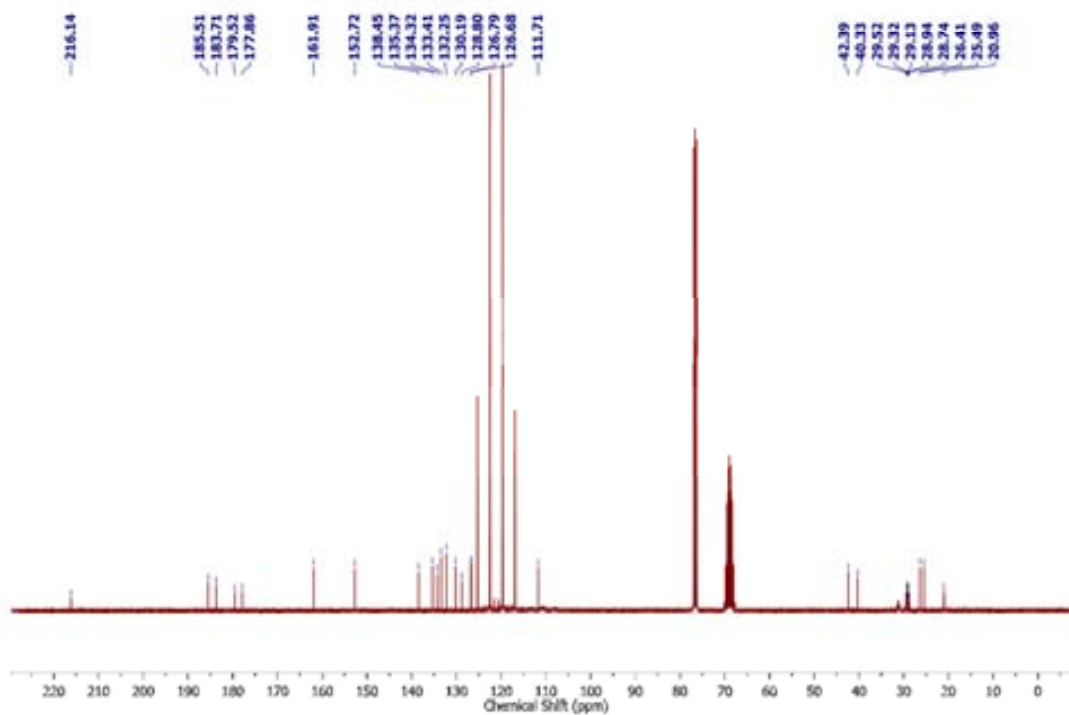
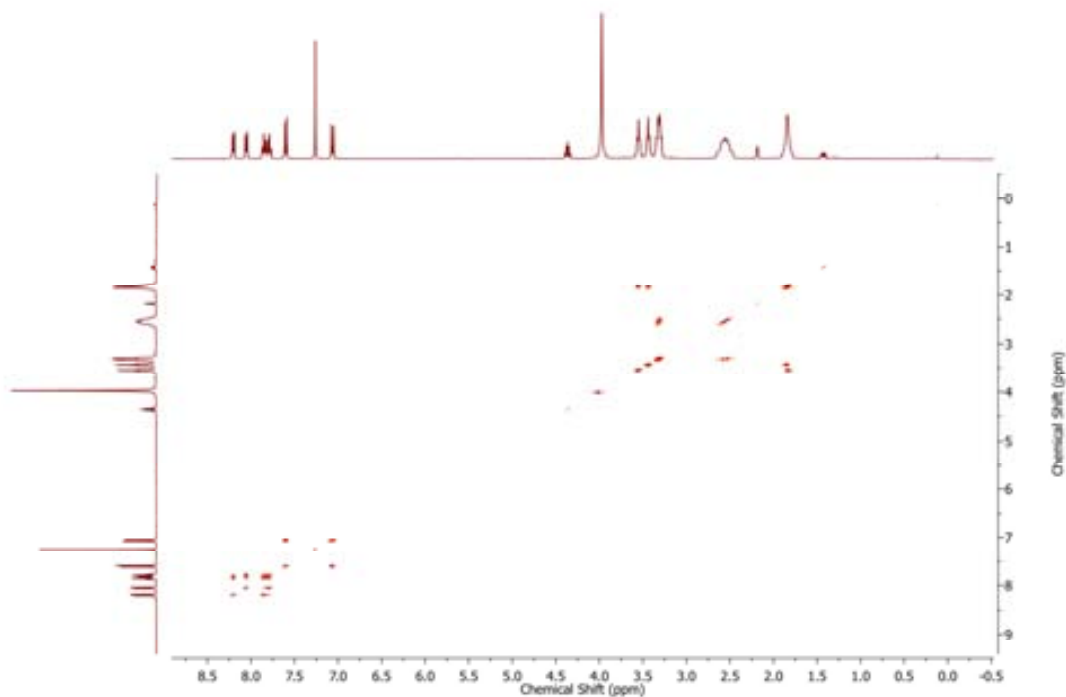
Technique Infrared	X Axis Wavenumber (cm ⁻¹)	Y Axis Transmittance
--------------------	---------------------------------------	----------------------



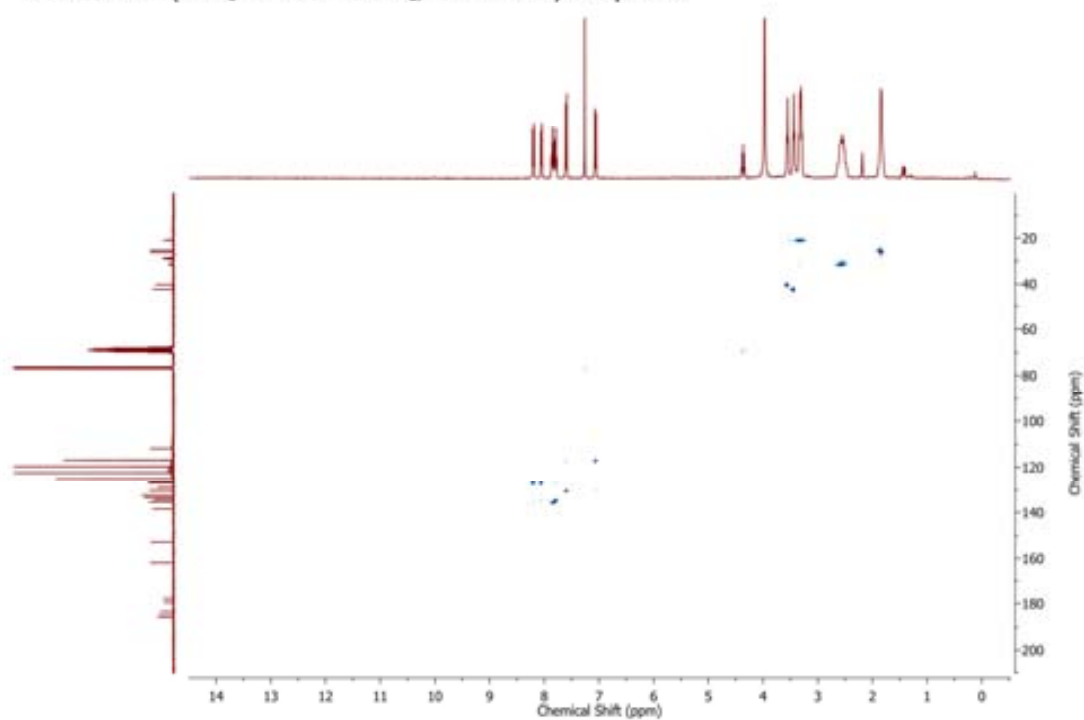


¹H-RMN (CDCl₃ + 0.05 mL HFIP-d₂, 400 MHz) Compost 92

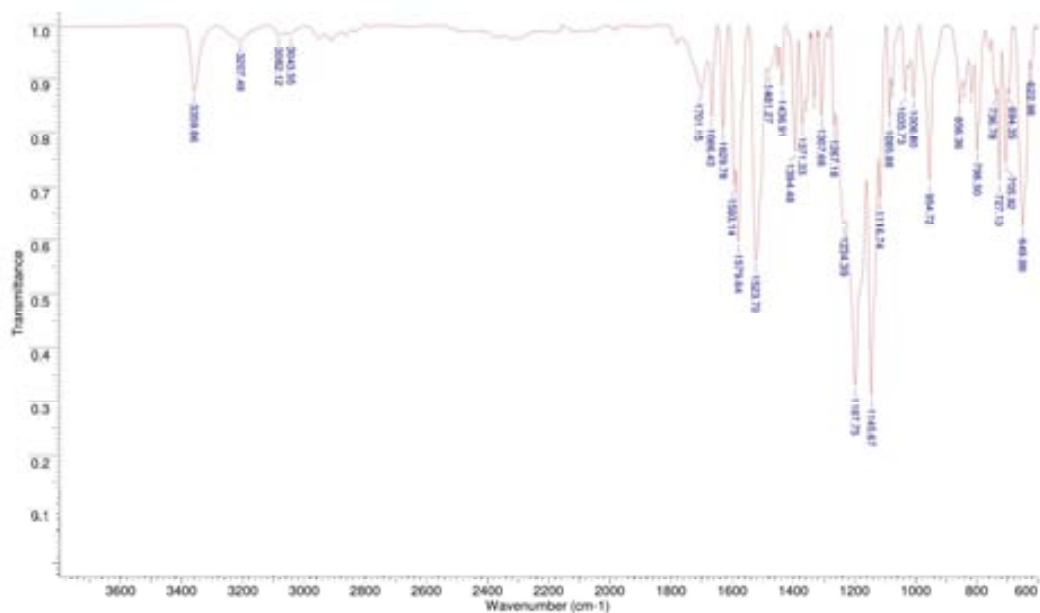


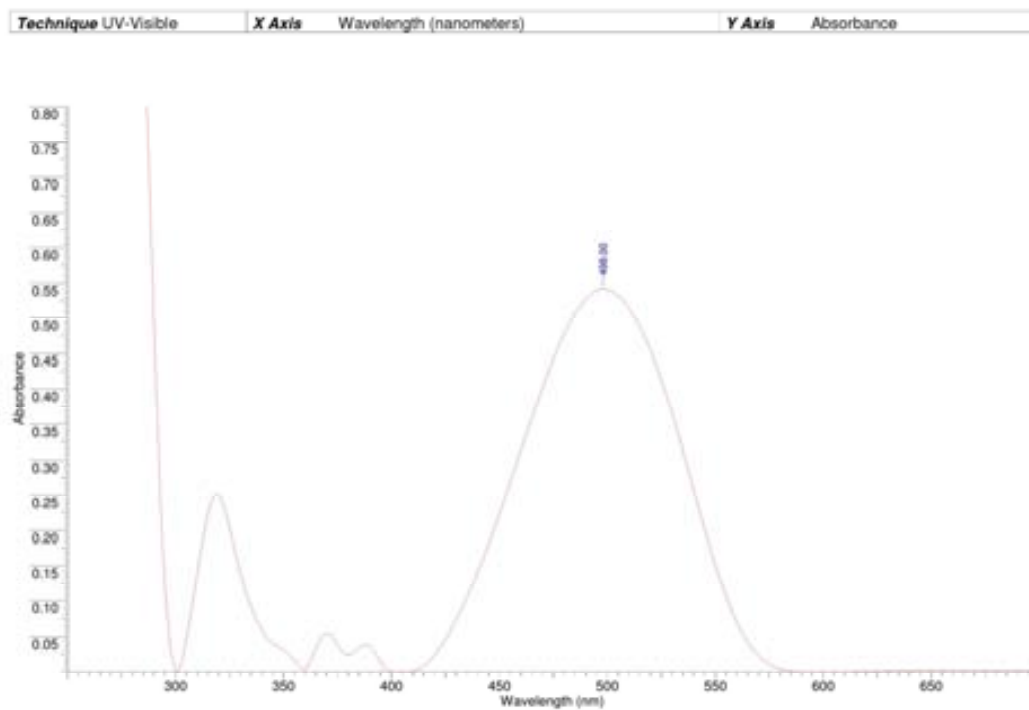
^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3 + 0.05 \text{ mL HFIP-d}_2$, 100 MHz) Compost 922D COSY RMN ($\text{CDCl}_3 + 0.05 \text{ mL HFIP-d}_2$, 400 MHz) Compost 92

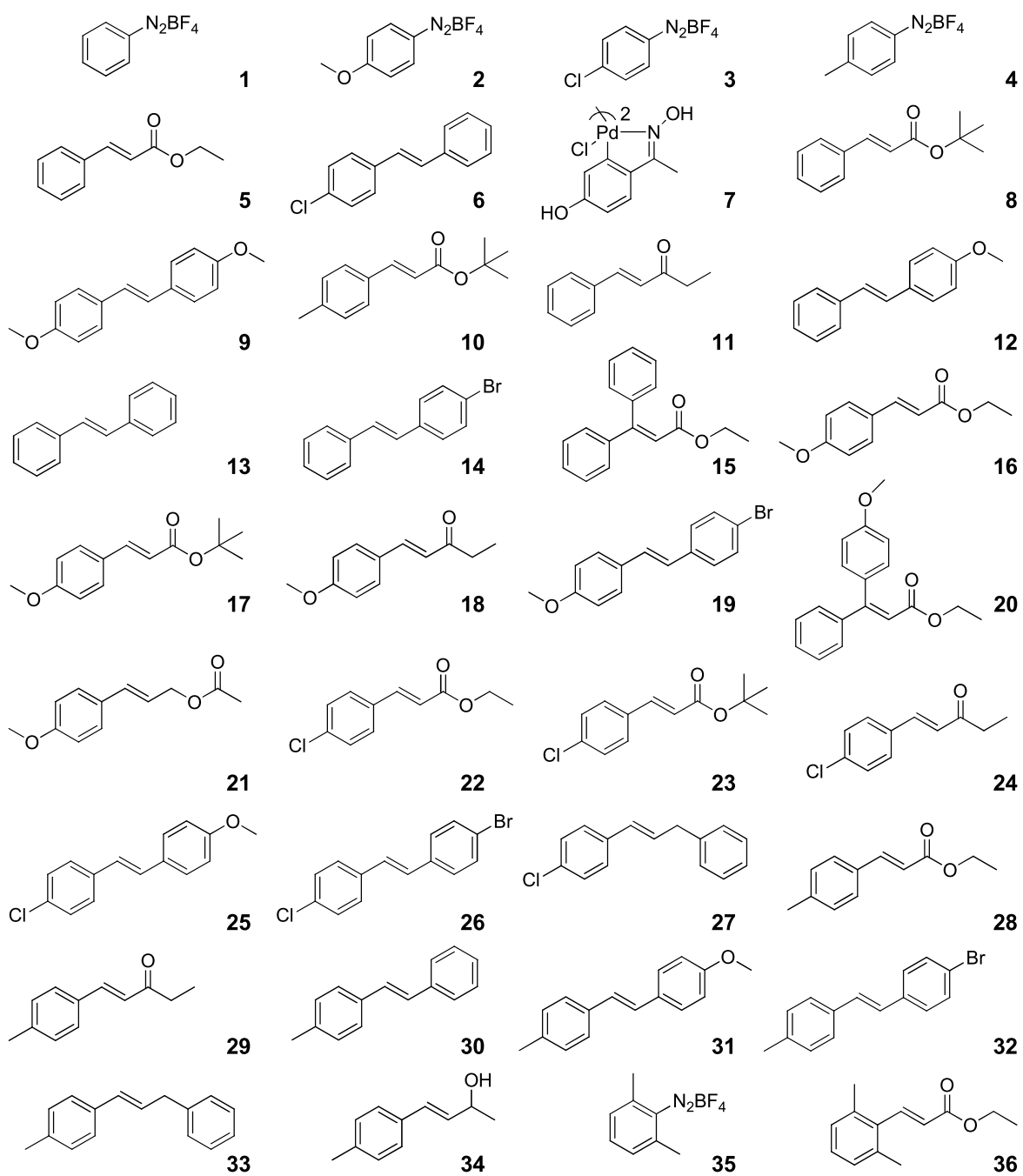
2D HSQC RMN (CDCl₃ + 0.05 mL HFIP-d₂, 400/100 MHz) Compost 92

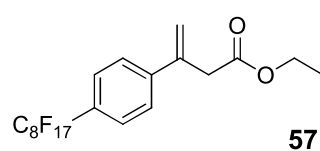
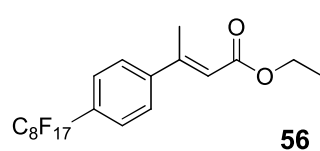
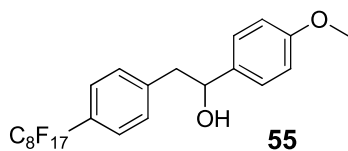
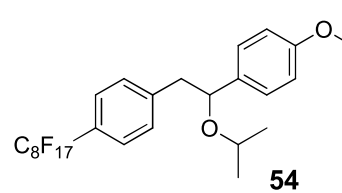
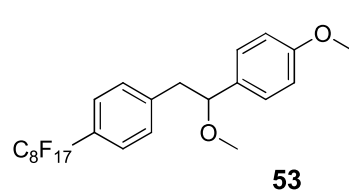
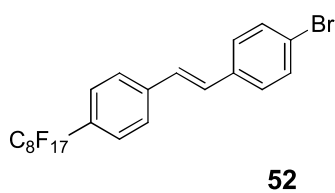
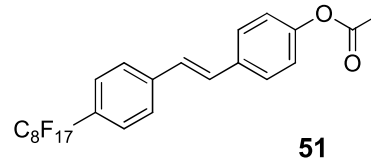
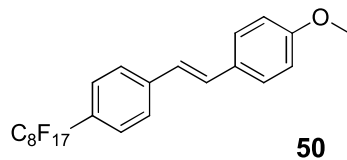
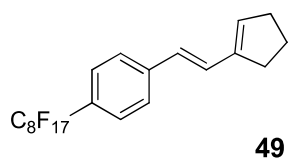
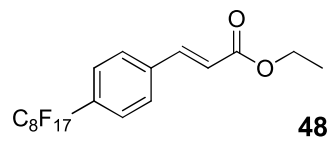
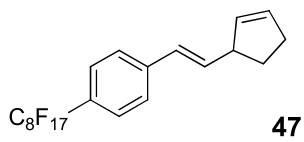
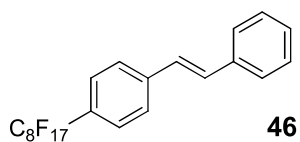
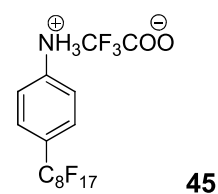
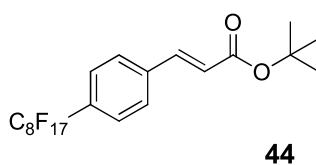
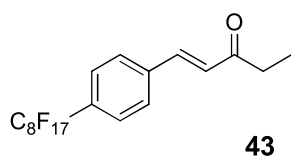
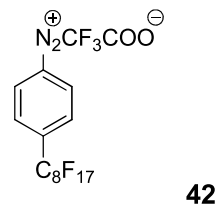
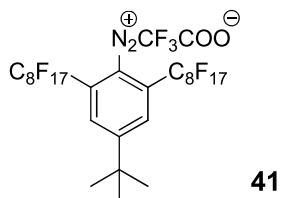
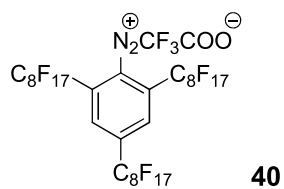
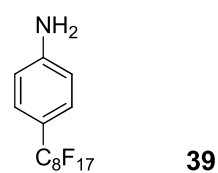
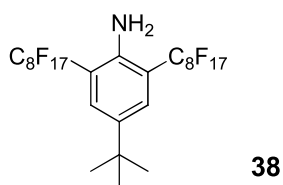
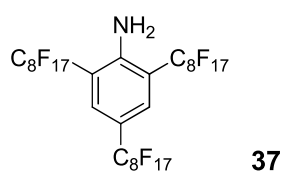


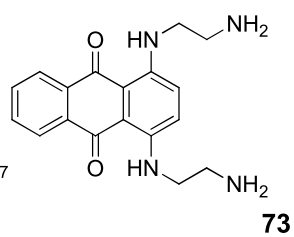
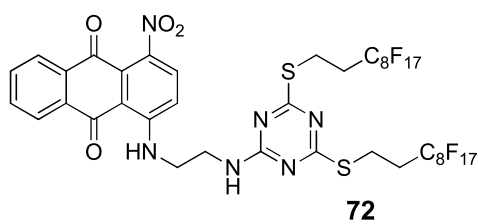
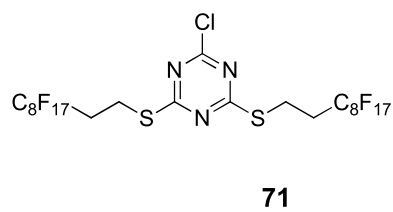
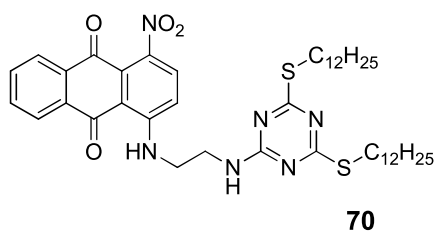
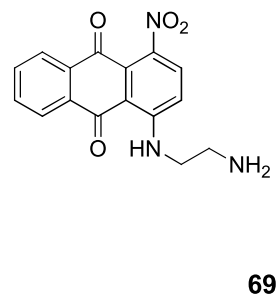
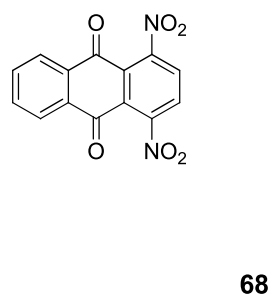
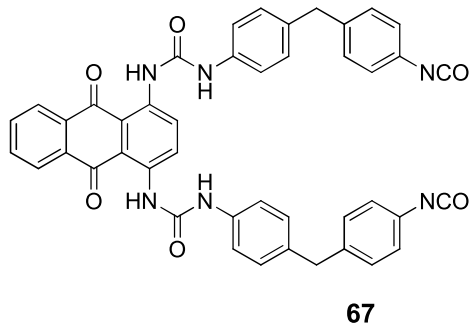
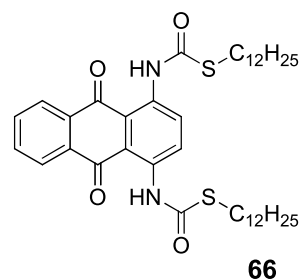
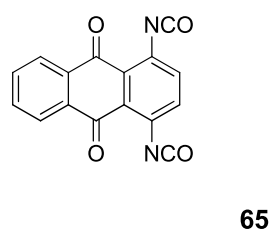
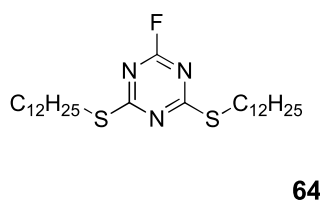
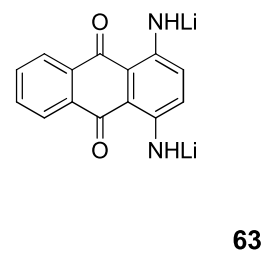
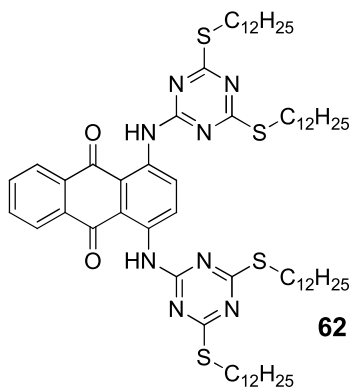
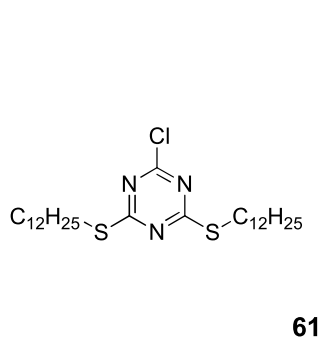
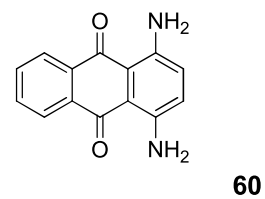
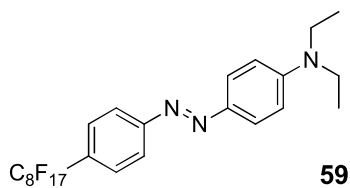
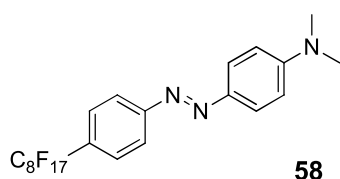
Technique	Infrared	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	Transmittance
-----------	----------	--------	-------------------	--------	---------------

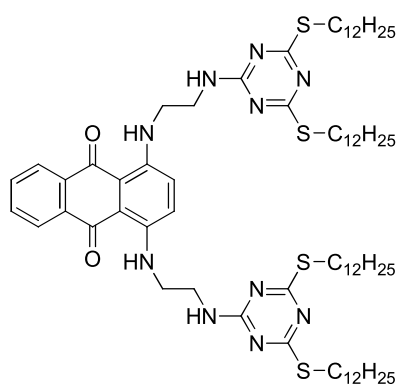




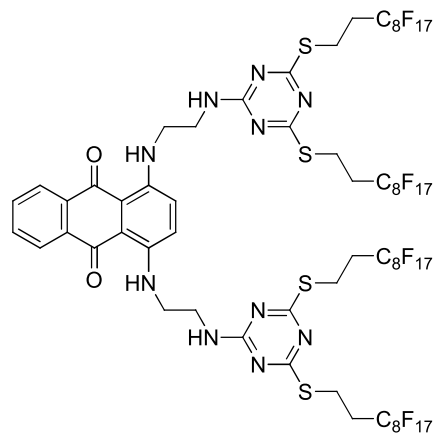
Índex de figures



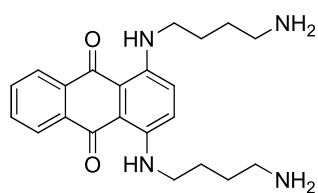




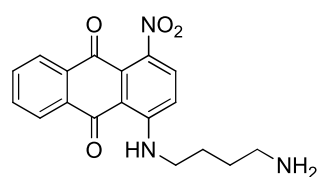
74



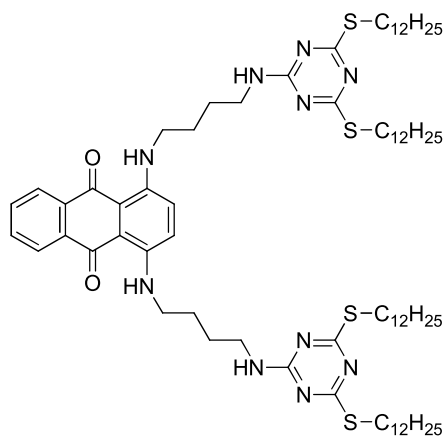
75



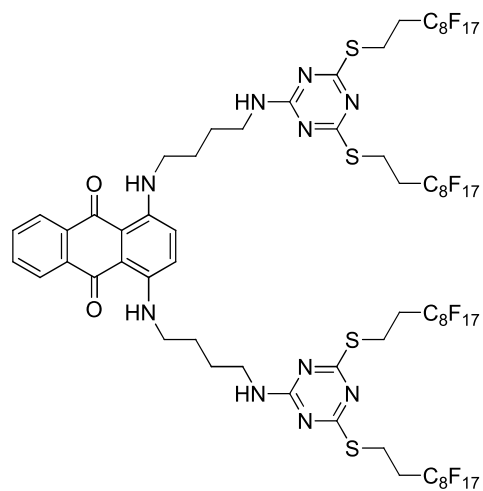
76



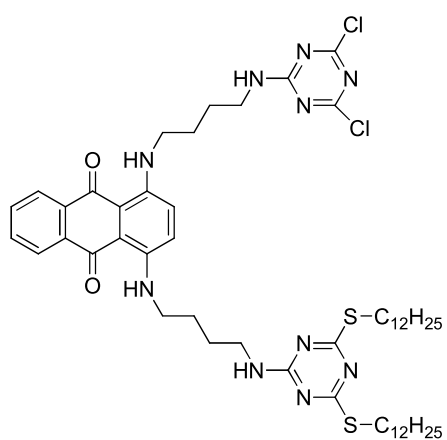
77



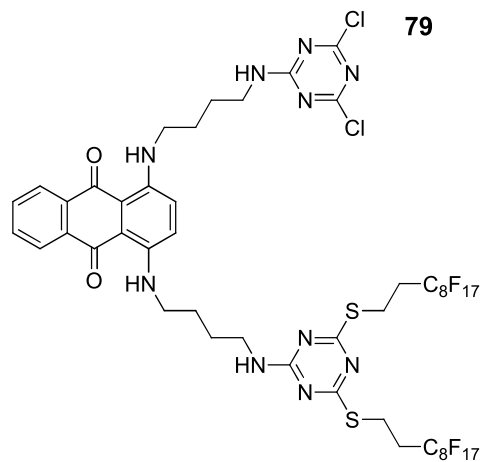
78



79



80



81

