

Flúor, El Halógeno Redivivo

INTRODUCCIÓN E HITOS HISTÓRICOS

El flúor juega un extraño papel en los cursos generales de Química Orgánica. Sus congéneres cloro y bromo, y en parte el yodo, tienen un protagonismo destacado en la reactividad de las moléculas orgánicas, como elementos, como aniones y como cationes o especies catiónicas. También, una vez incorporados a una cadena carbonada, es conocida su capacidad como grupos salientes. Es cierto que mencionamos que el fluoruro es un buen grupo saliente en las reacciones de sustitución nucleófila aromática (S_NAr) pero sólo si un grupo nitro, estratégicamente colocado, facilita el mecanismo correspondiente.¹ Si otros grupos atrayentes de electrones ocupan el lugar del nitro, la capacidad del flúor como grupo saliente disminuye.² Algunos programas incluyen la reacción de Schiemann o de Balz-Schiemann, que coloca un átomo de flúor en un anillo aromático reemplazando a la molécula de nitrógeno preformada en la sal de diazonio (**Esquema 1**).³ Nuestros colegas que explican Química Inorgánica tampoco son pródigos en cantar las excelencias del flúor.

La historia de la química del flúor pone de manifiesto la dificultad de manipular este elemento. La **Tabla 1** señala algunos hitos en la historia antigua de este



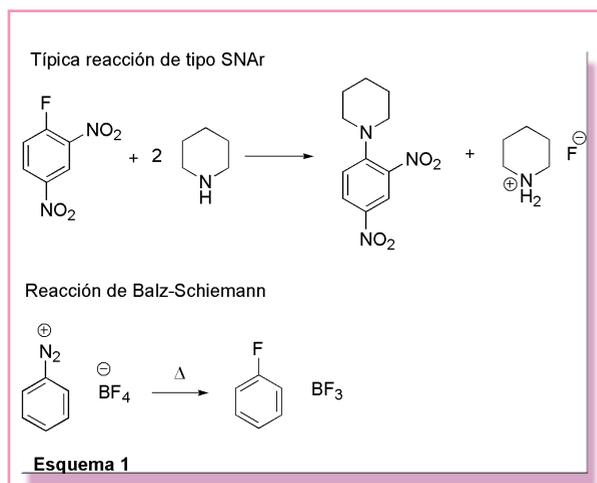
Marcial Moreno-Mañas

Departamento de Química,
Universitat Autònoma de Barcelona.
Cerdanyola. 08193-Barcelona
e-mail: marcial.moreno@uab.es
Página web:
<http://einstein.uab.es/mmorenom>

elemento.⁴ Es a partir de la 2ª Guerra Mundial cuando la tecnología requerida para el manejo del flúor y de sus compuestos más sencillos empieza a dominarse. Recordemos que en 1852 Kekulé y Butlerov establecen la teoría estructural, por lo que las investigaciones de la **Tabla 1** anteriores a esa fecha, no incluían un conocimiento profundo de la estructura de los productos, aunque probablemente sí de las composiciones centesimales.

Tabla 1. Hitos en la historia de la química del flúor y sus compuestos

Año	Investigador	Observación o descubrimiento
1771	Scheele	La mezcla de espato flúor y ácido sulfúrico desprende un gas que ataca al vidrio
1780	Meyer y Wenzel	Preparan una solución acuosa de ácido fluorhídrico
1808	Gay-Lussac y Thénard	Preparan ácido fluorhídrico anhidro
1810	Ampère	El ácido fluorhídrico es análogo al ácido clorhídrico
1835	Dumas y Péligot	Fluorometano por reacción de fluoruro potásico con sulfato de metilo
1854	Frémy	Fluoroetano
1856	Frémy	Preparación de ácido fluorhídrico anhidro por descomposición térmica del fluoruro doble de hidrógeno y potasio
1860	Borodin ^a	Fluoruro de benzoilo por reacción de cloruro de benzoilo con el fluoruro doble de hidrógeno y potasio
1860	Moissan	Prepara flúor por electrolisis de fluoruro de hidrógeno anhidro (Frémy)
1870	Schmitt y Gehren	Primera introducción de flúor en un aromático por reacción de una sal de diazonio
1883	Paternò y Oliveri	Fluorobenceno
1886	Wallach	Fluorobenceno por diazoación de anilina en fluoruro de hidrógeno
1890 - 1930	Swarts	Fluoraciones de compuestos orgánicos



Año	Investigador	Observación o descubrimiento
1927	Balz y Schiemann	Descomposición del tetrafluoroborato de benzenodiazonio: fluorobenceno
1936	Gottlieb	S _N Ar entre 2,4-dinitroclorobenceno y fluoruro potásico
1939-1945	2ª Guerra Mundial	La reacción de Balz-Schiemann es un método industrial
1939-1945	2º Guerra Mundial	Proyecto Manhattan. Separación de isótopos de uranio por volatilidad diferencial de los hexafluoruros.

^a Alexander (1833-1887), el famoso compositor, autor de las Danzas Polovtsianas.

PROPIEDADES DEL FLÚOR Y DE SUS COMPUESTOS

El **Esquema 2** resume algunas características y curiosidades del átomo de flúor y de sus compuestos. El tamaño del átomo de flúor es mayor que el del átomo de hidrógeno, pero es lo suficientemente pequeño como para pensar que la posible sustitución de todos los átomos de hidrógeno por flúor puede dar lugar a una química basada en el flúor y en teoría tan variada como la química orgánica convencional basada en el protio. La energía del enlace C-F es la más alta entre todos los enlaces usuales en química orgánica, y también es mayor que la del enlace entre el carbono y cualquier otro halógeno. Por tanto los compuestos fluorados son cinéticamente estables.

Pero todo esto es conocido y hoy toca hablar de otra cosa: ¿qué puedo hacer yo, químico molecular y/o de materiales con compuestos fluorados, y qué puedo esperar de ellos?

Los yoduros de perfluoroalquilo (I-Rf) son comerciales (*vide infra*). En ellos la polaridad -o polarización- del enlace carbono-yodo está invertida con respecto a un yoduro de alquilo convencional (**Esquema 2**). Por tanto los métodos de sustitución nucleófila habituales no son

Radio de Van der Waals:	Longitudes de enlace	Electronegatividad (Pauling)
F 1.35 Å	C-H 1.08 - 1.11 Å	F 4.0 δ^+ δ^-
H 1.10 Å	C-F 1.26 - 1.41 Å	H 2.1 $I \rightarrow CF_2-CF_2$
	C-Cl 1.78 Å	
Energías de enlace		
C-C 348 kJ/mol		
C-H 412 kJ/mol		
C-I 238 kJ/mol		
C-Br 276 kJ/mol		
C-Cl 338 kJ/mol		
C-F 484 kJ/mol		
Volatilidad		
	P. ebul. del n-perfluoroheptano (C ₇ F ₁₆): 82°C	
	P. ebul. del n-heptano (C ₇ H ₁₆): 92°C	
Perfluorocarbon fluids (PFC) (3M Company)		
	C ₆ F ₁₄ Bp 57 °C	
	C ₈ F ₁₈ Bp 105°C	
	(C ₅ F ₁₁) ₃ N Bp 220 °C	

Esquema 2.- Algunas características del flúor y de los compuestos fluorados

aplicables. Pero sí son posibles los métodos iniciados por una transferencia monoeléctrica sobre I-Rf, la cual se va a traducir en la salida de yoduro (anión) y en la formación de un radical libre perfluoroalquilo, muy reactivo.⁵

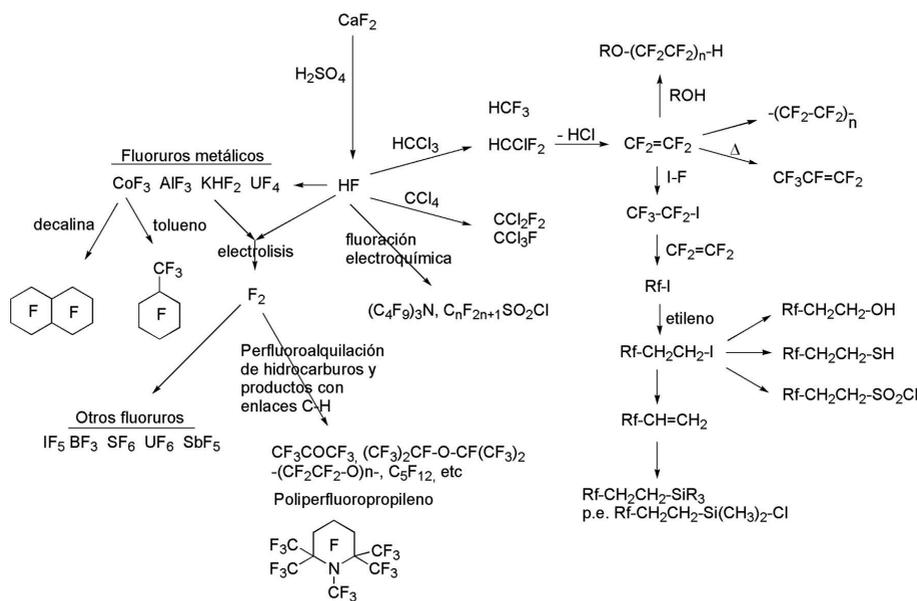
Por otra parte es curioso comprobar que el punto de ebullición del heptano (92 °C) es mayor que el del perfluoroheptano (82 °C) a pesar del peso molecular mucho mayor de este último. Eso es un indicio más de la fobia que tienen las cadenas fluoradas incluso hacia sí mismas. Otra consecuencia de este fenómeno es la existencia de sartenes antiadherentes, que contienen una capa de poliperfluoroetileno -(CF₂-CF₂)_n- en su superficie. Empieza a ser no tan extraño que el flúor goce del privilegio de una revista entera dedicada a su química, el *Journal of Fluorine Chemistry*,⁶ hecho que no ocurre con ningún otro halógeno. También influye el que el flúor es el halógeno más abundante en la corteza terrestre, el 13 en mg/kilogramo, sin contar los mares y la atmósfera. El siguiente halógeno, el cloro, ocupa el lugar 20. Es decir, el flúor es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre, y el único de origen fundamentalmente terrestre.

ÁRBOL GENEALÓGICO DEL FLÚOR

Todos los elementos tienen su árbol genealógico. El árbol del flúor está representado en el **Esquema 3**, y el origen es el fluoruro cálcico, mineral llamado fluorita o espato flúor (*fluorspar*) (**Figura 1**, de la colección del autor).



El tratamiento de la fluorita con ácido sulfúrico produce ácido fluorhídrico. A partir de aquí se han desarrollado técnicas de fluoración total (perfluoración) basadas en la generación de átomos de flúor a partir de flúor elemental, o de fluoruros de valencia alta (CoF₃ y otros), o por generación electroquímica desde ácido fluorhídrico. Estas técnicas han dado lugar a una extensa familia de productos orgánicos perfluorados, con o sin grupos funcionales. Muchos de ellos son o pueden utilizarse como disolventes, que en la jerga de la especialidad se llaman fluidos perfluorados. Otros tienen grupos funcionales, pero hay que conocer que el efecto inductivo acumulado de los átomos de flúor se traduce en, por ejemplo, una



Esquema 3.- Árbol genealógico de los compuestos fluorados

carencia prácticamente total de basicidad, nucleofilia, y capacidad coordinante en aminas como las del **Esquema 3**.

La parte este del **Esquema 3** es, tal vez, la de más interés para los químicos moleculares y/o de materiales, porque contiene los productos estables que se encuentran en los catálogos comerciales.

La sustitución sucesiva de átomos de cloro por átomos de flúor en el cloroformo y en el tetraclorometano produce los clorofluorocarbonos, productos que han sido ampliamente utilizados como fluidos de refrigeración.⁷ La carencia de toxicidad facilitó un uso masivo de estos compuestos. Pero ocurre frecuentemente en la historia de la química que las desventajas de la utilización masiva de un cierto tipo de productos se manifiestan muchos años después de que se pusieran de manifiesto sus ventajas y bondades. Ahora conocemos que los clorofluorocarbonos, atóxicos y de gran estabilidad química, se acumulan y provocan la disminución de la concentración de ozono en altas capas de la atmósfera.

El clorodifluorocarbono (HCClF_2)⁸ es el precursor del tetrafluoroetileno, producto de partida para toda la química que comentaremos a continuación. La polimerización del tetrafluoroetileno (TFE) produce politetrafluoroetileno (PTFE), mas conocido como teflón®.⁹ El PTFE es conocido como un polímero muy resistente térmicamente e inerte químicamente.

El TFE es el precursor de una interesante familia de productos químicos estables, manipulables, y asequibles comercialmente. Algunos de ellos están en el **Esquema 3**. Estos productos son los que empiezan a responder a la pregunta más arriba formulada: ¿qué puedo hacer yo, químico molecular y/o de materiales con compuestos fluorados, y qué puedo esperar de

ellos? De momento ya sabemos con que contamos. La adición de I-F a TFE produce yodoperfluoroetano, el cual reacciona con más TFE para dar oligómeros de cadena corta llamados yoduros de perfluoroalquilo, Rf-I, en los que Rf representa una cadena carbonada perfluorada, generalmente de número par de átomos de carbono. Más abajo hablaremos de la química de estos yoduros de perfluoroalquilo, pero comentemos ahora que la reacción con etileno produce los yoduros de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoroalquilo. Estos tienen el átomo de yodo aislado de la cadena perfluorada por un puente de dos grupos metileno. La diferencia en reactividad entre Rf-I y Rf-CH₂CH₂-I es clara; a diferencia de los yoduros de perfluoroalquilo, los yoduros de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoroalquilo son susceptibles de sustitución nucleófila convencional del átomo de yodo con nucleófilos de diferentes naturalezas, lo que permite el acceso a productos tetrahidroperfluorados con diversos grupos funcionales. Otra reacción típica es la eliminación de yoduro de hidrógeno desde los yoduros de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoroalquilo que produce α -olefinas perfluoradas en la cadena saturada. Estas olefinas se comportan aproximadamente como las olefinas perpropiadas habituales, lo que facilita la llegada a numerosos productos por manipulación de la olefina. Un ejemplo es la adición de silanos (H-SiR₃). Todos los productos indicados son comerciales, pero eso sí, a precios que a veces disuaden de explorar su química (**Tabla 2**).

Hemos recogido, no arbitrariamente, los precios de los productos de ocho carbonos (entradas 1-15), que son muy utilizados. El hidrocarburo (entrada 1) se obtiene por perfluoración del octano. La preparación de C₈F₁₇-I es como se indicó anteriormente en el **Esquema 3**. El yoduro de la entrada 4, con el puente de etilideno, es el precursor de los productos de las entradas 5, 7 y 8. Está claro que el producto de la entrada 6 tiene vocación de convertirse en polímero. De la olefina (entrada 8) se

obtienen los silanos de las entradas 9-13. El ácido carboxílico de la entrada 14 se obtiene por perfluoración del correspondiente ácido graso, y el alcohol de la entrada 15, por reducción del anterior. Las entradas 16-17 por una parte, y 18-19 por otra, se refieren a yoduros de la misma familia, pero con seis y diez carbonos.

Tabla 2.- Precios en euros/mol de productos fluorados. Datos del catálogo Fluorochem 2003-2004.^a

Producto	Precio euros/mol
1. C ₈ F ₁₈ (90%)	158
2. C ₈ F ₁₇ -I (97%)	316
3. C ₈ F ₁₇ -SO ₂ -F	232
4. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -I	493
5. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	842
6. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH=CH ₂	1934
7. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -SH	8794
8. C ₆ F ₁₃ -CH=CH ₂	400
9. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₂ -Cl	4743
10. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃)Cl ₂	3867
11. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -SiCl ₃	2437
12. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂	2289
13. C ₆ F ₁₃ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OC ₂ H ₅) ₃	3099
14. C ₇ F ₁₅ -COOH	431
15. C ₇ F ₁₅ -CH ₂ OH	2198
16. C ₆ F ₁₃ -I	226
17. C ₁₀ F ₂₁ -I	2055
18. C ₄ F ₉ -CH ₂ -CH ₂ -I	984
19. C ₈ F ₁₇ -CH ₂ -CH ₂ -I	929

^a Los precios se refieren a cantidades de 25 g

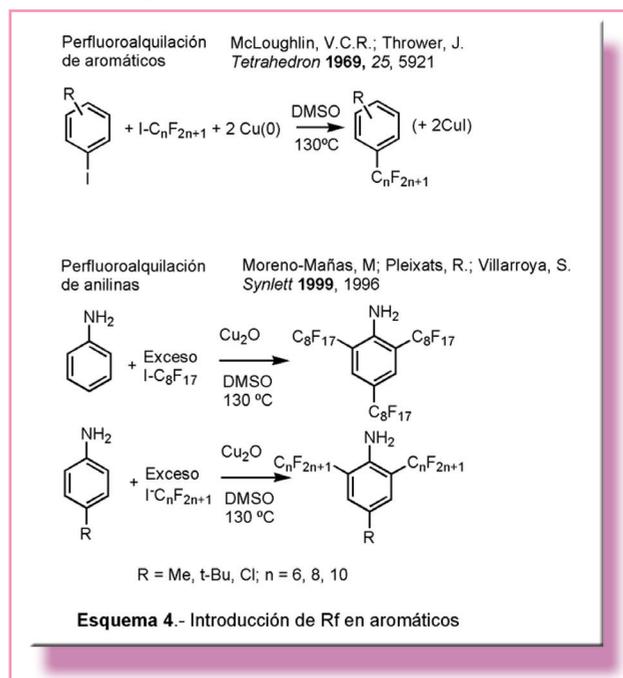
La **Tabla 2** no es exhaustiva. Una ojeada a los compuestos disponibles comercialmente puede ser una buena fuente de inspiración.

INTRODUCCIÓN DE CADENAS PERFLUORADAS O TETRAHIDROPERFLUORADAS

Los yoduros de perfluoroalquilo son productos que permiten la incorporación de cadenas perfluoroalquílicas Rf en compuestos aromáticos y alifáticos. Quizás el método más general para incorporar cadenas Rf en anillos aromáticos es el de McLoughlin y Thrower, que consiste en la reacción de un yoduro de perfluoroalquilo con un yoduro aromático en presencia de polvo de

cobre (**Esquema 4**).¹⁰ En definitiva, es una variante del acoplamiento de Ullmann.¹¹ El método de McLoughlin y Thrower es muy general y compatible con muchos grupos funcionales. Tiene sin embargo una desventaja: requiere disponer de los correspondientes yoduros aromáticos. Los bromuros también son activos, pero menos que los yoduros.

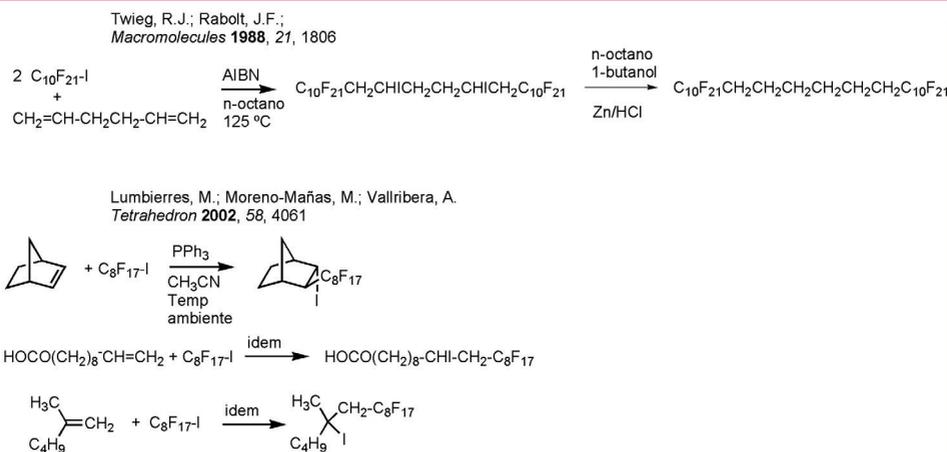
Nosotros hemos desarrollado un método alternativo, aunque por el momento sólo válido para anilinas. En efecto, la reacción de anilinas con I-Rf en presencia de óxido de cobre(I) conduce a la incorporación de cadenas Rf en las posiciones *orto* y *para*. Nuestro método no requiere la activación con yodo del aromático y ha permitido preparar la anilina del **Esquema 4**, que posee 51 átomos de flúor en su molécula. Pero también tiene limitaciones. No ha podido ser extendido a otros aromáticos, tales como fenoles o éteres fenólicos, o incluso a anilinas N-sustituidas. Tampoco es posible controlar el número de cadenas que se incorporan, de modo que nuestro método es válido si queremos introducir el máximo de grupos Rf.



Los yoduros de perfluoroalquilo son también reactivos apropiados para adiciones a olefinas (**Esquema 5**). La adición requiere iniciación radicalaria. Muchos iniciadores metálicos y no metálicos han sido utilizados, y una tabla resumen de los mismos ha sido publicada.⁵ Por su singularidad hemos incluido en el **Esquema 5** un trabajo de Twieg y Rabolt con un sustrato diolefínico.¹³ El producto resultante puede eliminar H-I, o ser sometido a un proceso reductor para dar hidrocarburos con segmentos protiados y con segmentos fluorados.

Curiosamente la trifenilfosfina cataliza la adición de I-Rf a olefinas, ya que su potencial de ionización es bajo, y participa en la transferencia monoeléctrica (SET).¹⁴

Los compuestos con los puentes de etilideno pueden ser empleados con los métodos sintéticos habituales, lo



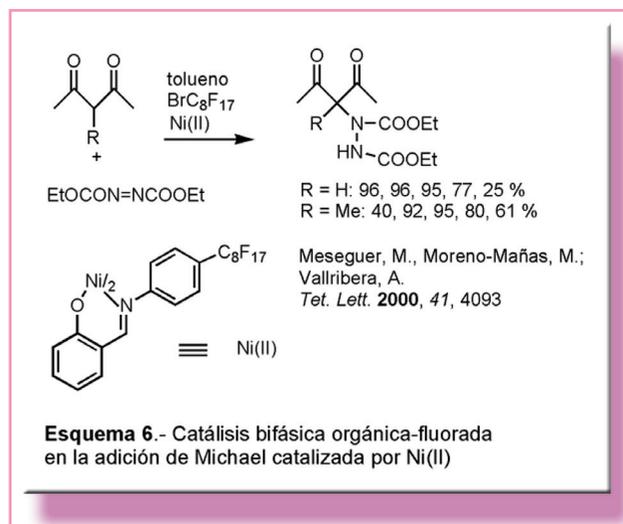
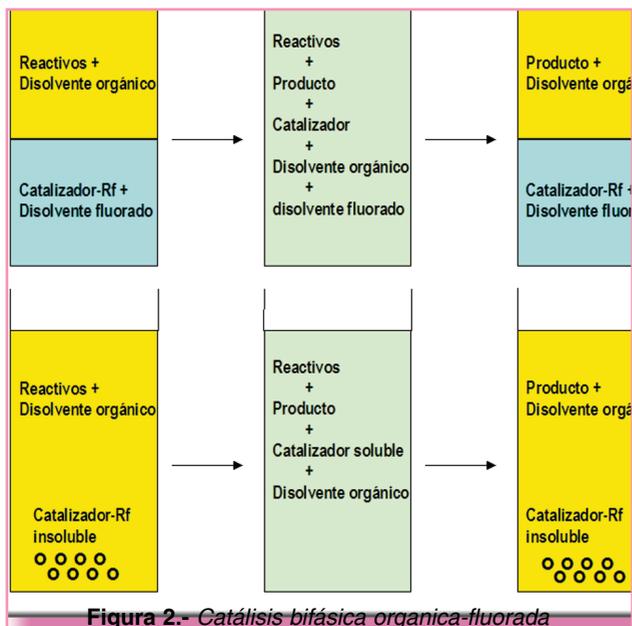
Esquema 5.- Introducción de grupos Rf en olefinas

que permite la preparación de una amplia gama de compuestos conteniendo Rf. Una lista de productos disponibles no comercialmente, pero sí cercanos a los comerciales ha sido publicada recientemente.^{15,16}

CATÁLISIS BIFÁSICA ORGÁNICA-FLUORADA

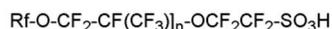
La introducción de largas cadenas perfluoradas en un esqueleto orgánico cambia radicalmente las propiedades de solubilidad del producto final. En efecto, siguiendo el viejo apotegma latino *similia similibus solvantur*, los compuestos con una carga en flúor de al menos un 60% en peso se disuelven mejor en disolventes perfluorados. Otra característica curiosa es que la solubilidad de los compuestos fuertemente fluorados (*Heavily fluorinated compounds*, a partir de aquí HFC) en disolventes orgánicos convencionales es muy dependiente de la temperatura. Es frecuente que dos disolventes, uno fluorado y otro orgánico, sean inmiscibles a temperatura ambiente, pero solubles a temperaturas altas pero inferiores a los 100 °C. Estos hechos facilitan la llamada catálisis en sistemas bifásicos, dos

de cuyas variantes se representan en el **Figura 2**. La catálisis bifásica orgánica-fluorada fue descrita en la Tesis Doctoral de M. Vogt (Aachen Universität) y los resultados fueron publicados en 1999,^{17a} con posterioridad al trabajo pionero de Horváth y Rabái que expusieron públicamente esta idea en 1994.^{17b} En el primer grupo de dibujos se representa el principio de la catálisis bifásica orgánica-fluorada. Un disolvente fluorado, más denso que los disolventes orgánicos contiene el catalizador disuelto. En la fase orgánica superior están los reactivos. La reacción tiene lugar en fase homogénea si el sistema está termorregulado, o en una de las dos fases o en la interfase, según las solubilidades de todos los componentes del sistema. Al final se recupera, no el catalizador, sino su disolución que se introduce en una nueva reacción.¹⁸ Un libro de reciente publicación contiene diversos artículos sobre los aspectos más relevantes de la llamada *fluorous chemistry*,¹⁶ entre ellos dos artículos que tratan de las solubilidades en disolventes perfluorados.^{19a,b} Pero de más fácil acceso es una revisión del propio Gladysz, aparecida en una revista convencional.^{19c} En la medida de lo posible daremos referencias de artículos aparecidos en revistas, que serán de más fácil acceso al lector interesado en ampliar detalles.



Hasta donde llegan los conocimientos del autor de este artículo, no existe ninguna producción industrial basada en un sistema catalítico bifásico orgánico-fluorado, a diferencia del sistema catalítico bifásico orgánico-acuoso, que sí ha encontrado aplicación económicamente significativa. Es probable que el precio de los disolventes perfluorados sea un elemento de disuasión. Aunque teóricamente los disolventes deben recuperarse cuantitativamente, la realidad suele ser con frecuencia menos teórica. Otro factor a tener en cuenta es la posible acumulación de disolventes perfluorados en el entorno, con los consiguientes perjuicios ecológicos, evidentes en un plazo de tiempo más largo, igual que ha pasado con los fluoroclorocarbonos.

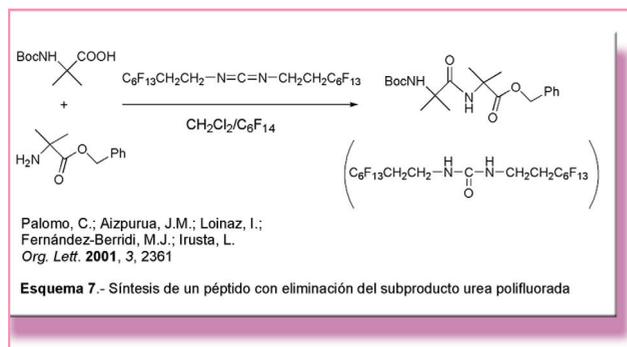
Por todas estas cosas consideramos de la más alta importancia la variante expuesta en la segundo grupo de dibujos de la **Figura 2**, en la que no se usa disolvente fluorado. La base del protocolo es la solubilidad del catalizador HFC a temperatura alta en disolventes orgánicos^{18a}: octano,^{20^a,b} xileno,^{20^cd} tolueno,^{20^e} o DMF,^{20^f,g}



Nafion™

Figura 3.-

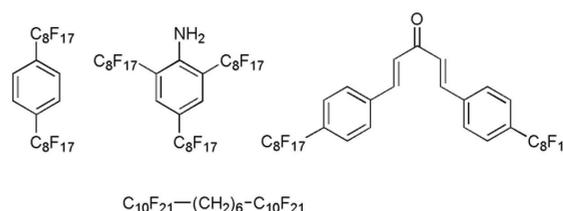
Nosotros hemos aplicado la catálisis bifásica orgánica-fluorada a la adición conjugada de Michael de β -dicetonas a azodicarboxilato.²¹ El sistema de disolventes tolueno/1-bromoperfluorooctano forma dos fases a temperatura ambiente pero es homogéneo a ca. 70 °C. La reacción puede ser catalizada por el complejo de Ni(II) del salicilaldehído, pero en la manipulación final se libera salicilaldehído, que luego hay que separar del producto final. Con el sistema bifásico los productos finales se forman espectroscópicamente puros. Hay que señalar, no obstante, que la degradación del catalizador produce una disminución de su actividad en experimentos subsiguientes.



OTRAS APLICACIONES DE HFC

Algunas aplicaciones de HFC son conocidas de antiguo, otras son más modernas y la disponibilidad comercial de HFC sencillos ha contribuido a su descubrimiento y desarrollo.

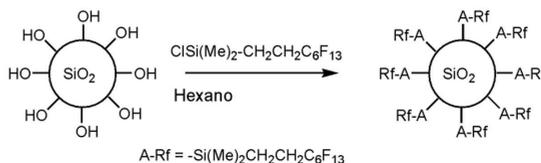
El Nafion® es un polímero que contiene ácidos sulfónicos unidos a cadenas de poliéter perfluorado (**Figura 3**). Es un ácido fuerte como sugiere su estructura, pero además el polímero forma membranas ionómeras, es decir, que permiten el transporte de iones (H^+) a su través. Se utilizan en el proceso electrolítico de la producción de cloro-sosa. El Nafion® también ha sido propuesto, por su fuerza ácida y por su estabilidad, como catalizador de esterificación y de otras reacciones que requieren catálisis ácida.²²



Esquema 8.- Productos estabilizadores de nanopartículas

Palomo, Aizpurua y colaboradores han descrito la síntesis del dipéptido del **Esquema 7** mediante el uso de una carbodiimida HFC. La eliminación de la urea, el otro producto de la reacción, se consigue por extracción bifásica con ayuda de ácido perfluoroheptanoico, el cual, añadido a la mezcla, forma enlaces de hidrógeno con la urea facilitando la transferencia de ésta a la fase fluorada.²³

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



Esquema 9.- Fluoración de un aerogel de sílice.

El caso descrito está particularmente bien resuelto. Pero la aplicación de este tipo de técnica para separar otros productos de reacción, requiere evaluar el esfuerzo a invertir que no tiene que ser superior al que se invertiría en una separación que requiriera una química más convencional. La aplicación de esta estrategia a la eliminación de grupos protectores de grupos funcionales ha sido objeto de un reciente capítulo.²⁴

Los polímeros HFC, como otros polímeros menos exóticos estabilizan nanopartículas de metales pesados y de óxidos, sulfuros y seleniuros, de diversos metales.²⁵ Parece que las nanopartículas (<50 nm) se intercalan en los intersticios de los polímeros donde quedan atrapadas y protegidas. Mucho más extraño resulta el que nanopartículas de paladio sean estabilizadas por HFC no poliméricos, molecularmente bien

definidos, y de peso molecular relativamente bajo (**Esquema 8**).²⁶ Aunque no tenemos todavía una explicación para este extraño fenómeno, el hecho experimental es que los productos del **Esquema 8**, entre otros, estabilizan nanopartículas de paladio. Las estabi-



Figura 4A y 4B.- Gota de agua sobre un aerogel no fluorado y sobre el mismo aerogel fluorado

lizadas con la cetona diolefínica son activas en acoplamientos cruzados de Suzuki y en reacciones de Heck. El material catalítico puede recuperarse y reutilizarse por extracción bifásica, sin que se observe ni pérdida de actividad ni modificación de la estructura de las nanopartículas. Es remarcable que uno de los productos del **Esquema 8** es un hidrocarburo alifático, exento totalmente de grupos funcionales, si se nos permite la licencia de considerar a una cadena perfluorada como no poseedora de grupos funcionales.

La fobia de las cadenas perfluoradas ha sido comentada anteriormente. El recubrimiento de un material con cadenas perfluoradas lo hace hidrofóbico.

La preparación de aerogeles de alta superficie específica requiere unas condiciones especiales de secado del material. Este se forma por hidrólisis de un tetraalcóxido de silano, generalmente $\text{Si}(\text{OEt})_4$, seguido de un secado en un fluido supercrítico a fin de que no haya interfaces líquido-gas y que no se creen las tensiones superficiales inherentes a esa situación. Un aerogel de sílice preparado de esta guisa fue tratado con un clorosilano (ver **Tabla 2**) que tenía, además, una cadena perfluorada (**Esquema 9**). De esta manera todos los grupos OH hidrófilos contenidos en la superficie y probablemente

también en los poros fueron reemplazados por las cadenas hidrófobas $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$.²⁷ El resultado fue un aerogel hidrófobo (**Figura 4**). La primera fotografía es de un aerogel no fluorado sobre el que se han depositado unas gotas de agua, la cual es rápidamente absorbida. La foto de la derecha es del mismo aerogel pero sometido al tratamiento del **Esquema 9**. La gota de agua forma una esfera casi perfecta sobre la superficie convexa del aerogel.

COMENTARIOS FINALES

La tecnología del flúor y de sus compuestos más simples requiere una instrumentación y unas instalaciones no convencionales. Sin embargo, el químico molecular y/o de materiales tiene a su disposición una colección de productos perfluorados o casi totalmente perfluorados con funcionalización apropiada para su reacción con diversos sustratos. Su química es razonablemente bien conocida. Por tanto la incorporación de cadenas fluoradas a productos orgánicos es posible mediante reacciones que no requieren instrumentación especial. Las cadenas fluoradas confieren especiales propiedades de solubilidad y de fobia a los productos que las sustentan. De todo esto pueden surgir interesantes oportunidades.

Agradecimientos

Agradezco a mis colaboradores pasados y presentes activos en la química de productos fluorados: Roser Pleixats, Adelina Vallribera, James Courmarcel, María Lumbierres, Sandra Martínez, Miriam Meseguer, Mar Tristany, Silvia Villarroja, así como al grupo de Elies Molins y Anna Roig, del *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC) por la fructífera colaboración que nos han prestado. Agradezco al Ministerio de Ciencia y Tecnología español, y a la *Generalitat de Catalunya* por el continuado soporte económico a estas y a otras investigaciones.

REFERENCIAS :

(1) March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. 4th Edition. John Wiley & Sons. New York. 1992. Capítulo 13, Páginas 641 y siguientes.

(2) Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R.M.; Serra, A.; Soler, R.; Vallribera, A. *Synlett* **2005**, 449.

(3) En Ref. 1, Capítulo 13, página 671 y siguientes.

(4) *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*. Editores: Banks, R.E.; Smart, B.E. y Tatlow, J.C. Plenum Press. New York. 1994.

(5) Dolbier, Jr, W.R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557.

(6) *Journal of Fluorine Chemistry*. Editado por Elsevier. Dirección en la red: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00221139>.

(7) Elliot, A.J. *Chlorofluorocarbons*; en Ref. 4, capítulo 6, páginas 145-157.

(8) HCClF_2 o HCFC-22 en la jerga de la química del flúor: De derecha a izquierda: 2, número de átomos de flúor; 2,

número de átomos de hidrógeno + 1; el tercer dígito, aquí ausente, sería el número de átomos de carbono -1, omitido porque en este caso es cero. Para una completa descripción de tan curioso sistema de acrónimos véase Banks, R.E.; Tatlow, J.C., *Organofluorine Chemistry: Nomenclature and Historical Landmarks*; en Ref. 4, capítulo 1, páginas 1-24.

(9) Teflón® es el nombre registrado por la compañía Du Pont.

(10) McLoughlin, V.C.R.; Thrower, J. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5921.

(11) En Ref. 1, Capítulo 13, página 665 y siguientes.

(12) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroja, S. *Synlett* **1999**, 1996.

(13) Twieg, R.J.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1806.

(14) Lumbierres, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4061.

REFERENCIAS

(15) Rábai, J. *Getting Started in Synthesis: A Tabular Guide to Selected Monofunctional Fluorous Compounds*, en Ref. 16, capítulo 9, páginas 156-174.

(16) *Handbook of Fluorous Chemistry*. Editores: Gladysz, J.A.; Curran, D.P.; Horváth, I.T. Wiley-VCH. Weinheim. 2004.

(17) (a) Vogt, M. Tesis Doctoral, Aachen Universität, 1991. (b) Horváth, I.T.; Rábai, J. *Science* **1994**, *266*, 72.

(18) Para artículos de revision véase: (a) Gladysz, J.A.; Corrêa da Costa, R., *Strategies for the Recovery of Fluorous Catalysts and Reagents. Design and Evaluation*, en Ref. 16 capítulo 4, páginas 24-40. (b) Schneider, S.; Tzchucke, C.C.; Bannwarth, W., *Metal Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions in Fluorous Biphasic Systems*, en Ref. 16, capítulo 10.8, páginas 257-272. (c) de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37. (d) Fish, R.H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677. (e) Horváth, I.T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.

(19) (a) Gladysz, J.A.; Emnet, C. *Fluorous Solvents and Related Media*, en Ref. 16, capítulo 3, páginas 3-23. (b) Gladysz, J.A.; Emnet, C.; Rábai, J. *Partition Coefficients Involving Fluorous Solvents*, en Ref. 16, capítulo 6, páginas 56-100. (c) Barthel-Rosa, L.-P.; Gladysz, J.A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587.

(20) (a) Wende, M.; Meier, R.; Gladysz, J.A. *J. Am.*

Chem. Soc. **2001**, *123*, 11490. (b) Wende, M.; Gladysz, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5861. (c) Ishihara, K.; Kondo, S.; Yamamoto, H. *Synlett* **2001**, 1371. (d) Ishihara, K.; Hasegawa, A.; Yamamoto, H. *Synlett* **2002**, 1299. (e) Xiang, J.; Orita, A.; Otera, J. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 84. (f) Rocaboy, C.; Gladysz, J.A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1993. (g) Rocaboy, C.; Gladysz, J.A. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 39. Para una revisión véase: (g) Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Liquid/Solid Catalyst-Recycling Method without Fluorous Solvents*, en Ref. 16, capítulo 10.18, páginas 350-359.

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

(22) Olah, G.A.; Iyer, P.S.; Prakash, G.K.S. *Synthesis* **1986**, 513.

(23) Palomo, C.; Aizpurua, J.M.; Loinaz, I.; Fernández-Berridi, M.J.; Irusta, L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2361.

(24) Wei, Z., *Fluorous Protecting Groups and Tags*, en Ref. 16, capítulo 10.5, páginas 222-236.

(25) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Fluorous Nanoparticles*, en Ref. 16, capítulo 12.2, páginas 491-507.

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

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

Congresos



VII Congreso de Fotoquímica

Contacto

Por favor, dirija su correspondencia a la Secretaría del Congreso:

Secretaría VII Congreso de Fotoquímica

Correo electrónico:

miguelangel.rodriguez@dq.unirioja.es

Att. Prof. Miguel Ángel Rodríguez Barranco

Departamento de Química

Centro Científico-Tecnológico

Universidad de La Rioja

E-26006 Logroño

Tel. (+34) 941 299 651

Fax: (+34) 941 299 621

Comité Organizador

Presidente:

Pedro J. Campos García

Secretario:

Miguel Ángel Rodríguez Barranco

Vocales:

Diego Sampedro Ruiz

Alberto Soldevilla Armas

María Ortega Martínez-Losa

Susana López Sola

Rafael Alonso Ruiz

Roberto Ruiz Hereña



VI REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE COLOIDES E INTERFASES (GECI)
I REUNIÓN IBÉRICA DE COLOIDES E INTERFASES
13 al 15 de julio 2005 - SALAMANCA