

Resum

Resum

Durant aquests últims anys s'ha donat un interès creixent en el desenvolupament de processos químics que siguin respectuosos amb el medi ambient. El disseny de mètodes sintètics que maximitzin la incorporació dels materials utilitzats en el producte final, la minimització de residus i l'ús de catalitzadors són alguns dels principis de la Química Verda. En aquest context, la catàlisi homogènia ha aportat molts avenços, generant nous sistemes catalítics elevadament actius i selectius. Per altra banda, un dels majors problemes que presenta l'ús de catalitzadors homogenis és la separació i reciclatge del catalitzador.

L'objectiu d'aquest treball ha estat l'estudi de l'ús de dissolvents alternatius no tòxics, com l'aigua i el diòxid de carboni supercrític, en les reaccions catalitzades d'hydroformilació i copolimerització. L'ús de dissolvents alternatius en catàlisi homogènia implica fer modificacions en els catalitzadors convencionals per tal d'augmentar la solubilitat d'aquests en el medi. Per tant per tal d'assolir aquests objectius en aquest treball es va plantejar l'obtenció de nous sistemes catalítics que es poguessin utilitzar en els dissolvents aigua i diòxid de carboni.

La hydroformilació d'olefines lineals té un gran interès des del punt de vista industrial, ja que permet la síntesi de alcohols C_8-C_{12} que s'utilitzen com a plastificants en la indústria dels polímers i també en la preparació de detergents. La hydroformilació del propè en medi aquós utilitzant sistemes de rodi associats a lligands hidrosolubles és un procés que es realitza a escala industrial i permet el reciclatge del catalitzador. No obstant, aquest procés està limitat a olefines de baix pes molecular, ja que es requereix una mínima solubilitat d'aquestes en aigua. En el capítol 3 s'estudia la hydroformilació de 1-octè i 1-decè en medi aquós utilitzant catalitzadors de rodi associats a les difosfines sulfonades hidrosolubles dpppts i dppbts. Com s'ha comentat la

problemàtica d'aquesta reacció radica en la poca solubilitat d'aquestes olefines en aigua, la qual cosa implica una baixa conversió de la reacció. Per tal d'augmentar la solubilitat d'aquestes olefines en l'aigua es van utilitzar diferents estratègies com van ser l'ús de co-solvents, tensioactius i una macromolècula dendrímica, com a agents de transferència de fase. L'addició de un co-solvent orgànic que sigui miscible en aigua a una solució aquosa augmenta la transferència de massa del substrat en la fase aquosa. Els tensioactius són molècules, que consisteixen en dos parts de polaritat oposada: una part hidrofílica i una part hidrofòbica. El tensioactius disminueixen la tensió superficial de l'aigua i per sobre de una concentració determinada, anomenada concentració micel·lar crítica (cmc), formen en ella agregats com micel·les o vesícules. Aquestes micel·les tenen un exterior hidrofílic i un interior hidrofòbic i poden solubilitzar en el seu interior substàncies orgàniques com les olefines facilitant així el contacte entre el catalitzador i el substrat. En aquest estudi es van utilitzar dos tensioactius, un aniònic i un catiònic, en diferents concentracions. Finalment, els dendrimers són macromolècules que contenen un elevat número de ramificacions, degut a aquesta estructura ramificada els dendrimers tenen una forma tridimensional globular. Els dendrimers ambifílics, que tenen en el seu exterior grups iònics i un interior hidrofòbic, actuen com a micel·les unimoleculars. Per tant es va plantejar la síntesi d'un dendrímer que tingues grups iònics en la superfície i es va utilitzar com agent de transferència de fase. D'aquest estudi se'n van extreure les següents conclusions:

- ✓ l'addició de tensioactius aniònics al sistema augmenta la conversió del sistema en ambdós substrats fins a 98% (1-octè, Rh/dppbts) i 88% (1-decè, Rh/dppbts), malauradament la selectivitat en aldehids va ser baixa (31% i 25% respectivament), obtenint bàsicament isòmers com a productes de reacció.
- ✓ l'addició del tensioactiu catiònic va augmentar tant la conversió com la selectivitat en aldehids. Es destacable però, que a concentracions

elevades de tensioactiu catiònic es produeix una pèrdua de catalitzador en la fase orgànica. Emprant 1-octè com a substrat es va observar també un augment de la regioselectivitat del sistema (n/iso = 79/21). Amb el sistema Rh/dppbts- tensioactiu catiònic i 1-decè com a substrat, es va obtenir una elevada selectivitat en aldehids de 97% amb una conversió de 63%, aquest sistema va poder ésser reciclat mantenint l'activitat i la selectivitat en aldehids.

- ✓ l'addició de metanol com a co-solvent al sistema i 1-octè com a substrat va resultar en un augment de conversió tant amb la difosfina dppbts com amb la dpppts (60 i 67% respectivament). Utilitzant dppbts com a lligand es va observar també una elevada selectivitat en aldehids del 90%.
- ✓ L'addició del dendrimer al sistema no va millorar els resultats obtinguts.

El diòxid de carboni supercrític ($scCO_2$) també s'ha estudiat com a medi de reacció. Un fluid supercrític és qualsevol substància que es troba per sobre de la seva temperatura i pressió crítica. En la regió supercrítica només existeix una sola fase que posseeix propietats entre un líquid i un gas. L'ús de diòxid de carboni supercrític com a dissolvent en catàlisi presenta moltes avantatges: no és tòxic, no és inflamable i presenta una elevada miscibilitat amb els reactius gasosos, la qual cosa el fa molt interessant ja que moltes reaccions catalitzades són de primer ordre respecte a un reactiu gasos. El diòxid de carboni supercrític és un dels fluids supercrítics més estudiats ja que té una temperatura i pressió crítiques accessibles ($T_c = 31^\circ C$, $P_c = 73$ atm). El $scCO_2$ és un dissolvent apolar, per tant en ell es poden dissoldre catalitzadors apolars. La modificació de lligands per obtenir catalitzadors solubles en $scCO_2$ és un camp de recerca que s'ha desenvolupat molt en els últims anys. Les principals modificacions que s'han realitzat són la introducció de grups alquil o perfluoroalquil en substitució dels grups aril per tal de fer el lligands més apolars. S'ha descrit també que la introducció de cadenes

ramificades alquíliques en el lligand augmenta la solubilitat d'aquest en el diòxid de carboni supercrític, per aquest motiu en el capítol 4 es descriu la síntesis de tres lligands fòsfor-dadors nous que contenen cadenes ramificades, $\text{PPh}_{3-n}(\text{OC}_9\text{H}_{19})$ ($n = 1, 2, 3$), amb l'objectiu d'utilitzar-los en la reacció d'hydroformilació de 1-octè utilitzant com a dissolvent scCO_2 . Per tal d'estudiar la química de coordinació d'aquests lligands es van sintetitzar els complexos catiónics de Rh(I): $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{P}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_3)_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{PPh}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_2)_4]\text{PF}_6$ i $[\text{Rh}(\text{PPh}_2(\text{OC}_9\text{H}_{19}))_4]\text{PF}_6$, i els complexos neutres de pal·ladi (II): *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_3)_2]$, *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_2)_2]$ i *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2(\text{OC}_9\text{H}_{19}))_2]$ i es va determinar la estructura de raig X del complex $[\text{Rh}(\text{PPh}_2(\text{OC}_9\text{H}_{19}))_4]\text{PF}_6$. Per mitjà d'estudis de ressonància magnètica i espectroscòpia infraroja a pressió es va determinar que en les condicions d'hydroformilació, els sistemes catalítics Rh/ $\text{PPh}_{3-n}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_n$ ($n = 1, 2, 3$) emprant toluè com a dissolvent formen majoritàriament les espècies $[\text{RhH}(\text{CO})\{\text{PPh}_{3-n}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_n\}_3]$. Els lligands $\text{PPh}_{3-n}(\text{OC}_9\text{H}_{19})$ ($n = 1, 2, 3$) no van donar lloc a sistemes catalítics solubles en scCO_2 en les condicions estudiades. Malgrat això aquests sistemes van ser actius per la reacció d'hydroformilació de 1-octè en scCO_2 i toluè. Amb el sistema Rh/ $\text{P}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_3$ i toluè com a dissolvent, es va obtenir una conversió del 98% i una selectivitat en aldehids del 86%. Tot i que aquest sistema no és soluble en scCO_2 , emprant les condicions apropiades de reacció (20 bar de gas de síntesi 1:1, 250 bar de CO_2 i 100°C), es va poder obtenir una conversió del 82% i una elevada selectivitat en aldehids (89%). Amb els sistemes Rh/ $\text{PPh}_{3-n}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_n$ ($n = 2, 3$) en toluè, es van obtenir elevades conversions de 89% i 95% respectivament, però la selectivitat en aldehids va ser baixa (21% i 38%). Quan es va utilitzar scCO_2 com a dissolvent es va poder obtenir una millora de la selectivitat en aldehids. Amb el sistema Rh/ $\text{PPh}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_2$, i les condicions de reacció optimitzades es va obtenir fins a un 94% de selectivitat en aldehids amb una conversió del 70%.

Els lligands que contenen cadenes perfluorades han resultat ser molt efectius per a la solubilització de sistemes catalítics en $scCO_2$. En el capítol 5 es descriu l'aplicació del lligand $P(C_6H_4-p-OCH_2C_7F_{15})_3$ a la reacció d'hydroformilació de 1-octè, 1-decè i estirè catalitzada per rodi. Aquest sistema va resultar soluble en $scCO_2$ a les següents condicions de reacció: 10 bar de gas de síntesi (1:1), 200 bar de CO_2 i $80^\circ C$ de temperatura. Emprant concentracions molt baixes de rodi ($0.48 \cdot 10^{-3} M$) i una relació P:Rh = 3, es van observar bones activitats (conversió entre 49 i 76%) i selectivitats en aldehids (74-86%) per a la hydroformilació d'1-octè. El sistema també va resultar actiu per a la hydroformilació d'1-decè i estirè.

La reacció de copolimerització d'alquens i monòxid de carboni catalitzada per pal·ladi permet la síntesi de policetones. Aquests copolímers tenen elevat interès industrial ja que són termoplàstics bio- i fotodegradables. Aquesta reacció ha estat molt estudiada en dissolvents orgànics convencionals, com diclorbenzè o metanol. Els sistemes més efectius per a la copolimerització d'olefines i CO es basen en complexos catiónics de pal·ladi que continguin lligands bidentats nitrogen- o fòsfor-dadors. Per a la copolimerització de *tert*-butilestirè i CO, un dels sistemes més actius està basat en l'ús de catalitzadors de pal·ladi amb lligands N-dadors: bipyridina i fenantrolina. En el capítol 6 d'aquesta tesi es descriu el primer exemple de copolimerització de *tert*-butilestirè i monòxid de carboni catalitzada per sistemes de pal·ladi emprant com a medi de reacció el diòxid de carboni supercrític. Per assolir aquest objectiu es van sintetitzar lligands bipyridina i fenantrolina amb cadenes perfluorades per tal d'augmentar la solubilitat del sistema catalític en $scCO_2$. Es van sintetitzar els complexos neutres de pal·ladi $[PdCl(CH_3)(Bip_i)_f]$ i $[PdCl(CH_3)(Phen_f)]$, i els complexos catiónics de pal·ladi $[Pd(CH_3)(NCCH_3)(Bip_i)_f]BARF$ i $[Pd(CH_3)(NCCH_3)(Phen_f)]BARF$. Els complexos catiónics de pal·ladi van mostrar una elevada solubilitat en $scCO_2$. La reacció de copolimerització de *tert*-butilestirè i monòxid de carboni es va estudiar tant en $scCO_2$ com en diclorometà com a dissolvents. Els resultats van mostrar

que el sistema catalític presenta una activitat similar en diòxid de carboni supercrític a la que s'observa amb diclorometà però en el medi supercrític els copolímers tenen pesos moleculars que arriben a ser el doble del que s'obté en el dissolvent orgànic i amb poldispersitats molt més baixes.