

Natàlia Roig Frató

CATALITZADORS DE Zn PER A LA REACCIÓ
DE CICLOADDICIÓ DE CO₂ I EPÒXIDS

TREBALL FI DE GRAU

Dirigit per la Dra. Anna Maria Masdeu i Bultó

GRAU DE QUÍMICA



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

Index

Index.....	1
1. ABSTRACT.....	1
2. INTRODUCCIÓ.....	2
2.1. Química verda	2
2.2. CO ₂	2
2.2.1. Propietats del CO ₂	3
2.2.2. Reactivitat del CO ₂	3
2.2.2.1. Reaccions amb canvi d'estat d'oxidació del CO ₂	4
2.2.2.1.1. Síntesis de la urea.....	4
2.2.2.1.2. Síntesis del metanol	5
2.2.2.2. Reaccions sense canvi d'oxidació del CO ₂	5
2.2.2.2.1. Síntesis del carbonat de dimetil	5
2.2.2.2.2. Síntesis d'àcid fòrmic.....	6
2.2.2.2.3. Síntesis d'àcid salicílic.....	6
2.2.2.2.4. Síntesis de carbonats cíclics i policarbonats a partir d'epòxids	7
3. OBJECTIUS	8
4. FONAMENTS.....	10
4.1. Catàlisi	10
4.2. Reacció de cicloadició de CO ₂ i epòxids	10
4.3. Catalitzadors en la reacció de cicloadició de CO ₂ i epòxids	11
4.3.1. Macrocicles nitrogenats	12
4.3.1.1. Metal-loporfirines.....	12
4.3.1.2. Ftalocianines.....	13
4.3.2. Complexos M-Salen.....	14
4.3.3. Sistemes N ₄ -donadors	14
4.3.4. Sals d'amoni	15
5. PART EXPERIMENTAL	16
5.1. Síntesi del catalitzador tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II)).....	16
5.1.1. Optimització 1 de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II))	17
5.1.2. Optimització 2 de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II))	17

5.2.	Síntesi de tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini)	18
5.3.	Síntesi de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6- diisopropilanilina)diclorozinc(II)	18
5.4.	Catàlisi. Reacció de cicloaddició d'epòxids i diòxid de carboni	18
5.5.	Càlcul de la conversió en la reacció de cicloaddició.....	19
6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	20
6.1.	Síntesi i caracterització de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II) ^{20,21}	20
6.2.	Síntesi del tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini) ²²	28
6.3.	Síntesi de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6- diisopropilanilina)diclorozinc(II)	29
6.4.	Catàlisi. Reacció de cicloaddició d'epòxids i diòxid de carboni.....	30
7.	MANIPUL·LACIÓ I TOXICITAT.....	32
8.	GESTIÓ DE RESIDUS.....	33
9.	ASPECTES ECONÒMICS.....	34
10.	CONCLUSIONS	35
11.	BIBLIOGRAFIA.....	36
	ANNEXOS.....	38

1. ABSTRACT

A new zinc complexes with N₄-donor macrocyclic ligands has been prepared and characterized. We report also the synthesis optimization of a complex based on stable and easy-to-handle 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthronyl ligands. These complexes are active catalysts for the cycloaddition of CO₂ and 1,2-epoxyhexane, affording epoxide conversions up to 94 % with yields up to 66 %.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Química verda

En els darrers anys s'ha incrementat la sostenibilitat en diversos processos químics utilitzant diferents vies en les quals hi participen recursos renovables. Aquesta pràctica, també anomenada química verda, és una nova forma de realitzar síntesis de nous productes amb l'objectiu prioritari de disminuir l'impacte sobre la salut i medi ambient que hi pugui haver. La química verda es basa en dotze principis formulats a finals de la dècada dels noranta per Paul Anastas i John Warner en el seu llibre: *Green Chemistry: Theory and Practice*.¹ Aquests dotze principis inclouen: evitar els residus, maximitzar la incorporació de tots els materials del procés en el producte acabat (en ambdós primers, impulsar la economia atòmica, és a dir, que en el producte final s'incorporin al màxim tots els materials utilitzats durant el procés, minimitzant la formació de subproductes). Utilitzar i generar productes que posseixin una baixa o cap toxicitat, preservar la eficàcia funcional, tenint en compte el principi anterior de reduir la toxicitat, que sempre cal tenir present. Minimitzar les substàncies auxiliars (dissolvents, agents de separació, etc.), minimitzar les despeses d'energia (evitar processos a altes pressions i temperatures). Triar materials renovables enfront dels no renovables, evitar passos de la reacció innecessaris (passos de protecció i desprotecció per exemple). Intentar treballar amb reactius catalítics i no estequiòmètrics, dissenyar els productes per a la seva descomposició natural després del seu ús, vigilància i control mentre es duu a terme el procés per a evitar la formació de substàncies tòxiques i perilloses i, finalment, seleccionar els processos i les substàncies per a minimitzar el potencial de perillositat. En resum, la finalitat és utilitzar i produir substàncies no tòxiques sense perdre els avantatges del producte format reduint els residus formats donant pas a una economia atòmica del 100%.²

2.2. CO₂

L'energia i molts recursos necessaris per a l'existència de l'ésser humà provenen aproximadament d'un 80% de derivats del petroli, carbó o gas natural.³ L'ús continu de fonts no renovables comporta un gran problema; la demanda d'energies fòssils és molt més gran en comparació amb les reserves d'aquestes; s'estima que en aproximadament 100 anys aquestes reserves s'esgotin. Aquest fet implica que sigui necessària la recerca de fonts renovables, fent que en un futur la nostra primera dependència sigui en energies verdes i no en energies fòssils. Amb aquests motius, actualment, un dels compostos amb més interès en el camp de la química sostenible és el diòxid de carboni, el qual es produeix en grans quantitats. De fet,

l'explotació d'energies fòssils comporta que hi hagi un alliberament de grans quantitats (a l'any 2012 s'estimen gairebé 10 bilions de tonelades)³ de diòxid de carboni les quals contaminen el medi ambient. Diferents fonts d'informació revelen que aquests nivells elevats de diòxid de carboni són alarmants i d'aquest fet prové la importància del reciclatge d'aquest compost que prové tant d'elements naturals, com erupcions volcàniques o incendis forestals, o bé d'activitats humanes com la contaminació automobilística o bé la indústria (cement, ferro, etc.). Així doncs el reciclatge d'aquest, el qual és un compost amb molta abundància i no tòxic, podria comportar la solució de la crisi del carbó i de la contaminació del medi ambient.⁴

2.2.1. Propietats del CO₂

El CO₂ és estable termodinàmica i cinèticament. La seva energia de formació està per sota de la energia de formació de molts productes ($\Delta G_f^\circ = -390 \text{ kJ/mol}$). És necessària una certa energia per a que aquest reaccioni, fet que implica que per a la seva conversió calgui una activació d'aquest.⁵

2.2.2. Reactivitat del CO₂

Les reaccions on intervé el diòxid de carboni es poden classificar en dos categories: en les que l'estat d'oxidació del carboni no varia (+4) i en les que es redueix fent variar l'estat d'oxidació (+2).⁶ En la primera categoria estarien incloses aquelles reaccions on el diòxid de carboni s'insereix per a la formació de grups èsters, carbamats, àcids carboxílics, carbonats, urea i polímers. Tenint en compte que l'estat d'oxidació no varia, no és necessari un gran increment d'energia ni condicions extremades de pressió i temperatura per aquestes reaccions. Molts dels productes formats en aquests tipus de síntesis són utilitzats com a matèries primes per a altres reaccions d'interès. En la segona categoria sí és necessari una despesa energètica ja que el diòxid de carboni és reduït. Molts productes d'aquests tipus de reaccions són utilitzats posteriorment en aplicacions de combustibles, com per exemple, hidrocarburs, metà, metanol, àcid fòrmic, etc.

En la figura 1 s'observen algunes de les reaccions importants del diòxid de carboni cap a productes d'un gran interès en el mercat químic.⁴

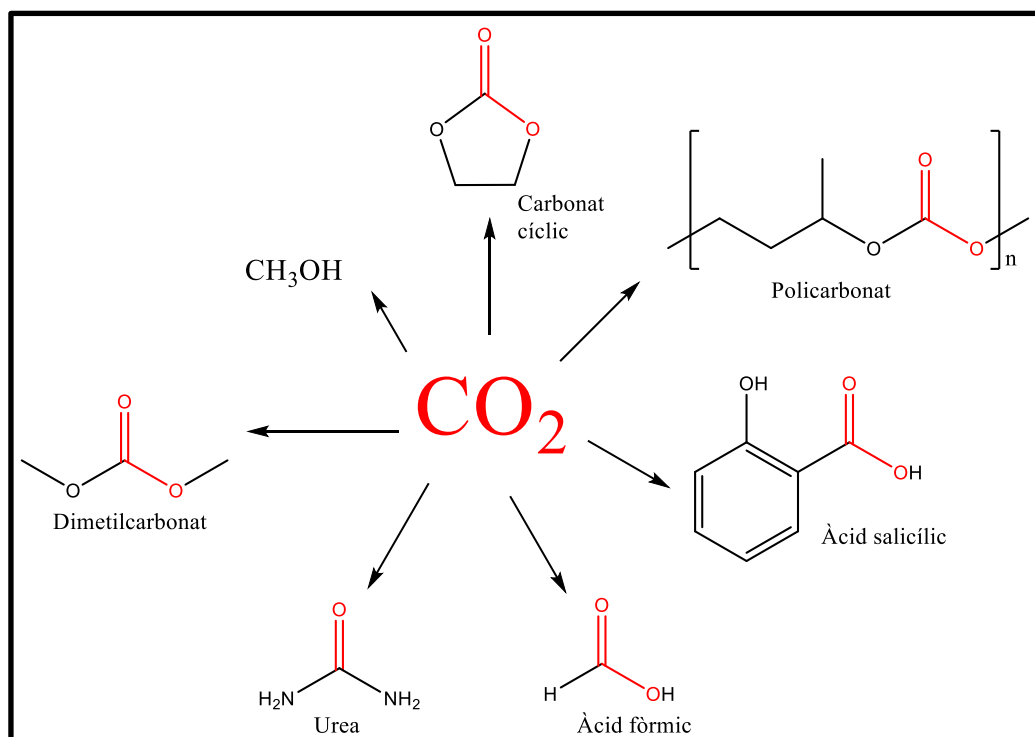


Figura 1. Reactivitat del diòxid de carboni

2.2.2.1. Reaccions amb canvi d'estat d'oxidació del CO₂

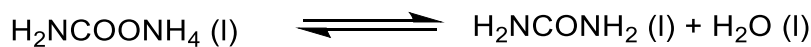
2.2.2.1.1. Síntesis de la urea

La urea s'utilitza en l'agricultura com a fertilitzant i en la obtenció de plàstics i resines. Aquesta via de síntesi és la única capaç de fixar el N₂ atmosfèric ja que no es pot fixar directament de l'atmosfera, per tant, es considera una de les reaccions més importants on participa el CO₂.

La producció d'urea mitjançant l'ús de diòxid de carboni succeeix en dos reaccions; en la primera etapa (equació 1) l'amoniac i el diòxid de carboni formen un intermedi el qual és el carbamat d'amoni. Posteriorment en la segona etapa (equació 2) aquest descompon formant la urea i aigua. Cal destacar que la primera reacció és molt més ràpida que la segona i això implica que l'intermedi s'acumuli ja que la formació de la urea és més lenta que no pas la del carbamat. Aquest intermedi és corrosiu i, per tant, s'ha de recórrer a la degradació d'aquest cap als reactius de partida i tornar a començar. En la segona etapa es forma la urea i un producte anomenat biuret, resultat de la unió de dos molècules de urea perdent una molècula d'amoniac. Aquest producte és molt tòxic, tot i així es una de les reaccions amb més importància ambiental i econòmica ja que com s'ha dit anteriorment és la única via de síntesi capaç de fixar N₂ atmosfèric.



Equació 1. Primera etapa de la formació de la urea

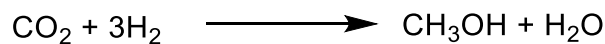


Equació 2. Segona etapa de la formació de la urea

2.2.2.1.2. Síntesis del metanol

Existeixen diverses aplicacions del metanol; com a combustible i com a additiu d'aquest i també com a material de partida de formació d'altres compostos.

El mecanisme de formació de metanol a partir de diòxid de carboni no és conegut, però diverses investigacions apunten a que els catalitzadors més actius en aquest procés són catalitzadors ternaris d'òxids de Zn-Cu-Al.⁷ Són necessaris aquests catalitzadors per evitar la formació de productes secundaris. La reacció de formació del metanol més coneguda és la hidrogenació del CO₂ (equació 3).



Equació 3. Reacció de formació de l'etanol

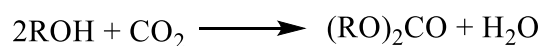
Recentment s'ha desenvolupat el primer catalitzador, que conté un carbè N-heterocíclic amb un hidrosilà⁴, el qual actua com a reductor del CO₂ per a donar la formació de metanol. És una reacció molt prometedora tot i que té una aplicació limitada ja que el catalitzador és car de sintetitzar.

2.2.2.2. Reaccions sense canvi d'oxidació del CO₂

2.2.2.2.1. Síntesis del carbonat de dimetil

El carbonat de dimetil pot ser àmpliament utilitzat com a additiu en gasolines ja que posseeix un índex d'octà elevat i és volàtil, com a solvent o s'utilitza principalment com a agent metilant o com agent per transferir grups metoxicarbonils en substitució del dimetilsulfat o halurs de metil ja que són tòxics i corrosius.⁷

Mitjançant la equació 4, partint d'un alcohol i diòxid de carboni es poden obtenir carbonats no cíclics.



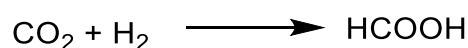
Equació 4. Reacció de formació del carbonat de metil

Si R=-CH₃ el que s'obté és el carbonat de dimetil. Aquesta reacció pot ser favorable sobre diferents punts de vista. Inicialment cal esmentar que el subproducte format és aigua, per tant, no tòxic. Aquest compost anteriorment s'obtenia partint de fòsgè i reaccionant amb metanol, el qual implicava que el residu fos àcid clorhídric i, per tant, que no es tingués en compte el factor sostenibilitat a l'hora de sintetitzar aquest compost. El fet que hi hagi una economia atòmica per sobre del 80% i que el residu format sigui no tòxic, tot i no ser favorable termodinàmicament, fa que aquesta ruta sigui viable econòmicament ja que és tot un avanç en la enginyeria de processos. Un factor important d'aquesta reacció que és necessari mencionar és que ambdós productes de partida es poden obtenir naturalment.⁸ El metanol, a més de poder obtenir-lo a partir d'energies fòssils, es pot obtenir a partir de la biomassa i el diòxid de carboni, tal i com s'ha anomenat anteriorment, de fonts naturals com erupcions volcàniques. En aquesta reacció s'han utilitzat catalitzadors metàl·lics de Zr i Nb.

2.2.2.2.2. Síntesis d'àcid fòrmic

L'àcid fòrmic és el més simple dels àcids orgànics ja que en la seva estructura només hi ha un àtom de carboni. Les aplicacions més comunes d'aquest àcid es troben en la indústria del cuir, nutrició animal, petroli i gas, etc.⁷

El procés està en desenvolupament però és molt prometedor. Es basa en la hidrogenació catalitzada del diòxid de carboni (equació 5).

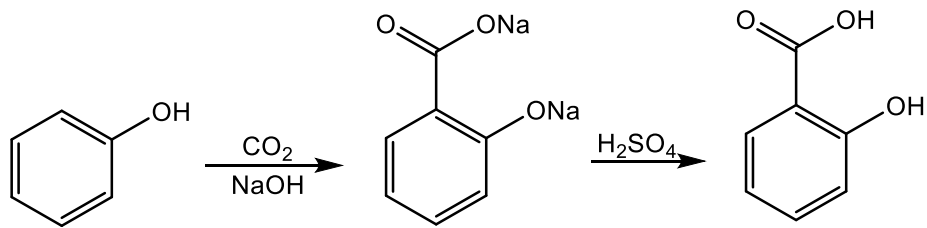


Equació 5. Reacció de formació de l'àcid fòrmic

2.2.2.2.3. Síntesis d'àcid salicílic

La importància d'aquest àcid prové de les seves aplicacions en àmbits cosmètics i medicinals.

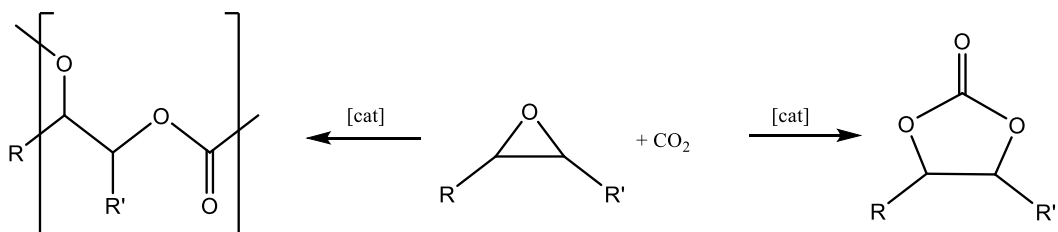
Aquesta reacció succeeix mitjançant el procés de Kolbe-Schmitt⁹, el qual es basa en una carboxilació que succeeix quan es calenta fenolat sòdic amb hidròxid de sodi i diòxid de carboni (equació 6) a temperatura i pressió elevades i, posteriorment, amb un tractament d'àcid sulfúric.



Equació 6. Procés de Kolbe-Schmitt

2.2.2.2.4. Síntesis de carbonats cíclics i policarbonats a partir d'epòxids

Tant els carbonats cíclics com els policarbonats són dos compostos amb molt interès químic per les diferents aplicacions que tenen en el camp de la química. Els carbonats cíclics són útils com a matèria prima en la producció de policarbonats, com a solvents polars apròtics, com a additiu en gasolines o com a electròlits per a bateries secundàries d'ions de liti.⁷ D'altra banda, un dels usos més importants dels policarbonats és en la síntesi de plàstics. En el cas dels carbonats cíclics, la síntesi es basa en la cicloadició de diòxid de carboni sobre epòxids (equació 7). Des del punt de vista sostenible, aquesta reacció té una economia atòmica del 100% i no es generen productes tòxics.⁸ S'han descrit catalitzadors com halurs de metalls alcalins, sals de fosfoni, entre d'altres, que són actius a altes temperatures i pressions i també és necessària una gran concentració del catalitzador. A més, en presència d'aigua, els catalitzadors no són estables, és necessari l'ús de solvents orgànics i hi ha problemes en la recuperació del catalitzadors.⁷ Actualment s'estan investigant diferents catalitzadors per a catalitzar aquesta reacció i per a obtenir una màxima activitat i recuperabilitat d'aquest.



Equació 7. Reacció de formació de carbonats cíclics i policarbonats

3. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest projecte, en el marc de la química verda, és sintetitzar catalitzadors de zinc que continguin macrocicles tetraaza lligands i que siguin selectius per a la síntesi de carbonats cíclics en la reacció de cicloaddició d'epòxids i diòxid de carboni. Aquest objectiu es pot dividir en altres més específics:

- Sintetitzar dos nous catalitzadors de zinc; el primer catalitzador, tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II), té en l'estructura un lligand macrocicle tetraaza (figura 2) i el segon, tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini), que conté el centre metàl·lic com a contraió (figura 3).

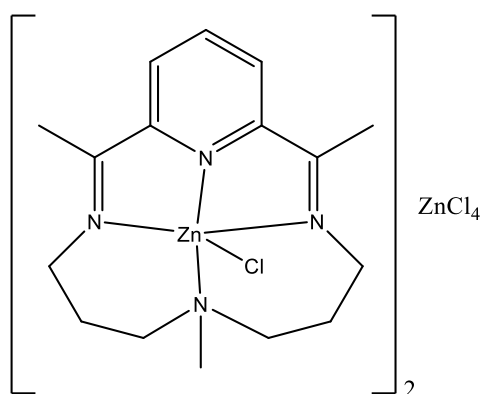


Figura 2. Complex 1

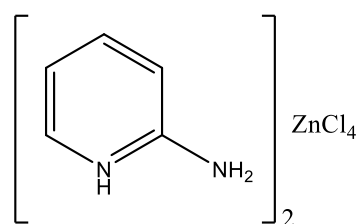


Figura 3. Complex 2

- Optimitzar la síntesi del complex 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinibis-(2,6-diisopropilanilina)-dicloro-zinc(II) (figura 4).

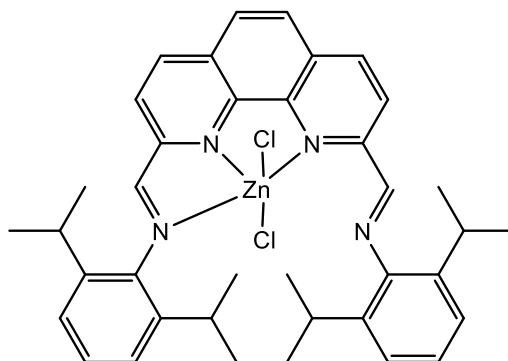


Figura 4. Complex 3

- Estudiar l'activitat del 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinibis-(2,6-dietilanilina)-diclorozinc(II) (figura 5) en la reacció de cicloaddició de CO_2 i epòxids.

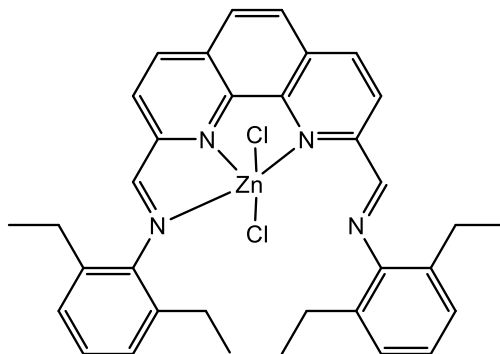


Figura 5. Complex 4

- Realitzar un estudi de l'activitat catalítica dels complexos sintetitzats per a la reacció de cicloaddició d'epòxids i CO_2 i optimitzar les diferents condicions de reacció com pressió i temperatura.

4. FONAMENTS

4.1. Catàlisi

El concepte catalític apareix l'any 1835 quan Jacob Berzelius, en base a diferents observacions experimentals, parla sobre el poder catalític d'algunes substàncies el qual defineix com que aquestes (catalitzadors), són capaces de despertar les afinitats químiques, que estan adormides en unes condicions de reacció, només per la seva presència i no per la seva afinitat.¹⁰

Durant el 1880 augmenta l'estudi de processos catalítics i el 1895 es defineixen els conceptes de catàlisis i catalitzadors per Wilhem Ostwald; els catalitzadors són substàncies que canvien la velocitat d'una reacció sense modificar-ne els factors energètics.

Tot i que aquest concepte de catàlisis es cregui molt recent, a la natura hi ha diferents processos de fa milers d'anys que actuen com a processos enzimàtics, que són processos catalitzats, per exemple, la fixació del nitrogen atmosfèric en condicions ambientals.

Els catalitzadors poden classificar-se en dos classes; catalitzadors heterogenis i catalitzadors homogenis. La diferència bàsica entre els dos tipus de catalitzadors rau en que els primers apareixen en una fase diferent a la dels reactius i productes, i els segons es troben en la mateixa fase que reactius i productes.¹¹ Aquesta diferència fa que els dos tipus de catalitzadors tinguin diferències més evidents (taula 1).

Taula 1. Diferències entre catàlisis homogènia i heterogènia^{10,11}

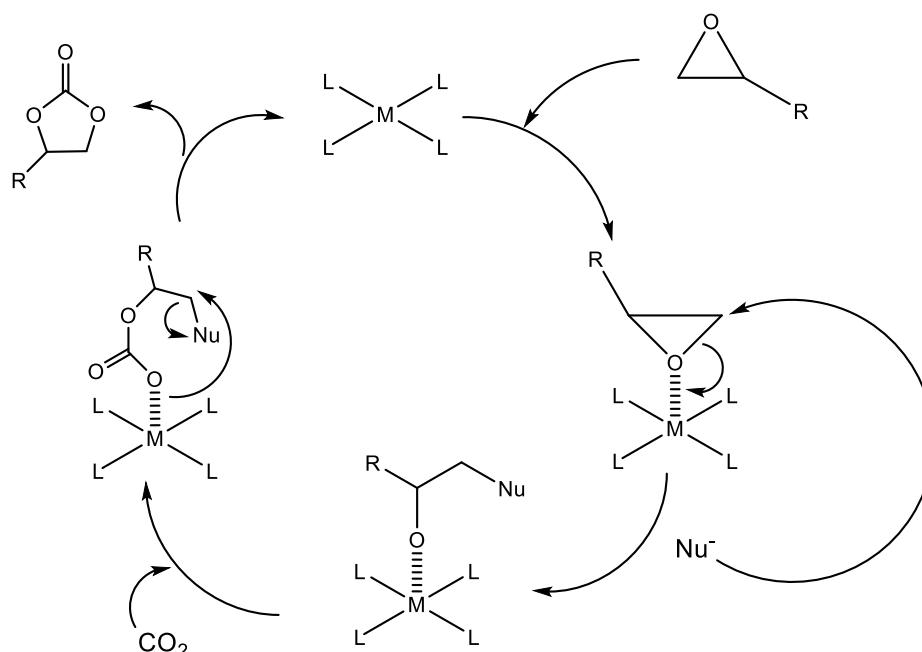
	Catàlisis Homogènia	Catàlisis Heterogènia
Fases implicades	Catalitzadors, reactius i productes en una única fase.	Catalitzadors, reactius i productes en fases diferents.
Activitat	Alta	Baixa
Seguiment de la reacció	Fàcil	Difícil
Recuperació	Difícil	Fàcil
Estequiometria	Definida	Indefinida

4.2. Reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids

Aquest treball es centrarà en la reacció de síntesi de carbonats cíclics a partir de la reacció de cicloaddició d'epòxids com a substrats i diòxid de carboni. Un dels trets més importants

d'aquesta reacció, a banda de la obtenció de compostos els quals tenen diverses funcions (carbonats cíclics, ja explicats anteriorment), és la eficiència atòmica ja que és del 100%.

El mecanisme de la reacció que és dóna en la síntesi de carbonats cíclics té diverses etapes¹²; inicialment, el substrat, el qual és l'epòxid, s'activa unint-se mitjançant l'oxigen sobre el centre metàl·lic del catalitzador i, posteriorment, en la segona etapa, un nucleòfil, que pot trobar-se internament al catalitzador o bé utilitzant un co-catalitzador⁷, ataca a l'epòxid produint la seva obertura i així poder-se inserir el diòxid de carboni formant així el carbonat cíclic si aquest compost es torna a tancar (esquema 1).



Esquema 1. Esquema general de la formació de carbonats cíclics per a la reacció de cicloadició de CO₂ i epòxids

La funció del catalitzador sobre aquesta reacció és fer-la més eficient. Com s'ha explicat en el procés, és necessari el paper d'un nucleòfil ja que forma part de l'activació de l'epòxid. Aquest nucleòfil pot estar present en la estructura del catalitzador i actuar com a tal alhora que suporta l'epòxid, catalitzadors bifuncionals, o bé, pot ser necessari l'ús d'un co-catalitzador que faci la funció de nucleòfil i treballar en tàndem amb el catalitzador mentre el suporta, catalitzadors bicomponent.

4.3. Catalitzadors en la reacció de cicloadició de CO₂ i epòxids

Existeixen moltes famílies de catalitzadors¹³ que són efectius en aquesta reacció. En aquest apartat s'esmentaran catalitzadors amb similar estructura que els sintetitzats en aquest projecte.

4.3.1. Macrocicles nitrogenats

4.3.1.1. Metal·loporfirines

Les metal·loporfirines (figura 6) són molt actives en aquesta reacció per diverses característiques que presenten; la seva estructura és molt adequada per a la obtenció d'un centre de coordinació altament funcional, el que millora encara més l'activitat catalítica d'aquest tipus de sistemes. Una altra característica, i la més important, és que poden coordinar-se amb una gran diversitat de metalls¹⁴ com per exemple alumini, ferro, magnesi, zinc, níquel, etc. La seva estructura és rígida i tenen una geometria plana, el que facilita la coordinació d'epòxids terminals.

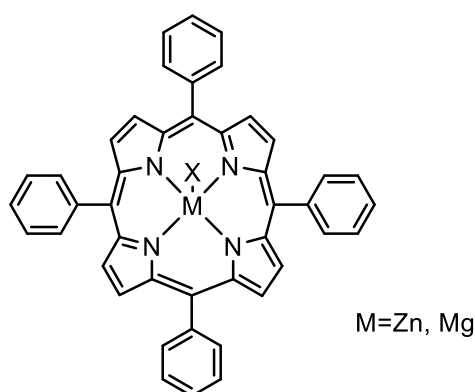


Figura 6. Metal·loporfirina

Recentment, Ema *et al.* han sintetitzat porfirines bifuncionals¹⁵ (figura 7). Anteriorment s'ha explicat que és necessari el paper d'un nucleòfil per a la obertura de l'epòxid que posteriorment indueix a la inserció del CO₂. En aquestes porfirines bifuncionals el nucleòfil es troba dins la estructura del catalitzador i, per tant, no és necessari l'ús d'un co-catalitzador. D'altra banda hi ha una dificultat important a l'hora de recuperar els catalitzadors ja que el mecanisme d'aquestes catàlisis és homogènia.

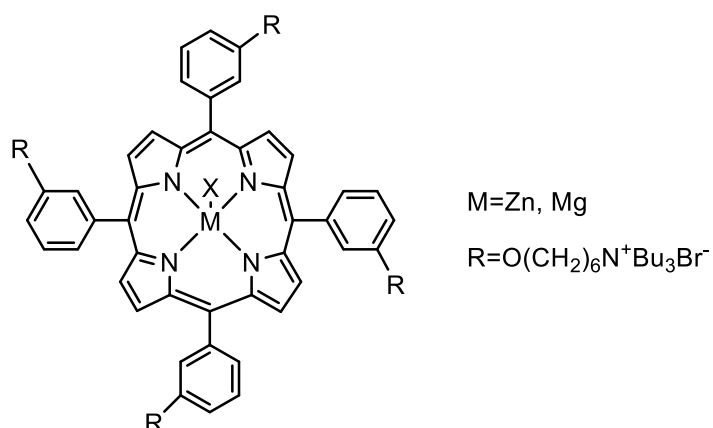


Figura 7. Metal·loporfirina bifuncional

Segons els antecedents, els metalls que millor funcionen per aquests tipus de catalitzadors que inclouen en la seva estructura una porfirina són el Mg(II) i el Zn(II) ja que es creu que són millors àcids de Lewis que altres metalls.¹⁴

4.3.1.2. Ftalocianines

Les metal·loftalocianines són uns catalitzadors molt atractius per a la reacció de cicloadició de CO₂ i epòxids per la seva senzilla preparació i el poc cost econòmic que comporta preparar-les.¹⁶ A més són estables termodinàmicament. Aquest tipus de complexes donen alta selectivitat i conversió cap a carbonats cíclics.

Un exemple de catalitzadors eficients seria la família de metaloftalocianines d'Alumini (figura 8)

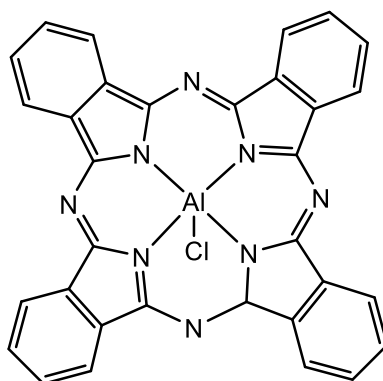


Figura 8. Metal·loftalocianina d'alumini

4.3.2. Complexos M-Salen

Aquests tipus de complexos es caracteritzen per incloure en la seva estructura lligands N₂/O₂-donadors (figura 9). En concret, els que contenen Cr(III) i Co(III) com a metall¹⁷ són molt eficients per a la obtenció de policarbonats en la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids. El fet que aquests metalls siguin tòxics i pensant en els beneficis del medi ambient, s'ha substituït l'ús de Cr(III) i Co(III) per Al. Aquests compostos donen altes conversions cap a carbonats cíclics.¹⁸

En diferents estudis també s'ha modificat la estructura d'aquests catalitzadors afegint salts bàsiques o d'amoni que han donat lloc a la síntesi de catalitzadors bifuncionals actuant com a àcids de Lewis i nucleòfils. Aquest fet ha comportat un augment de l'activitat d'aquests catalitzadors.

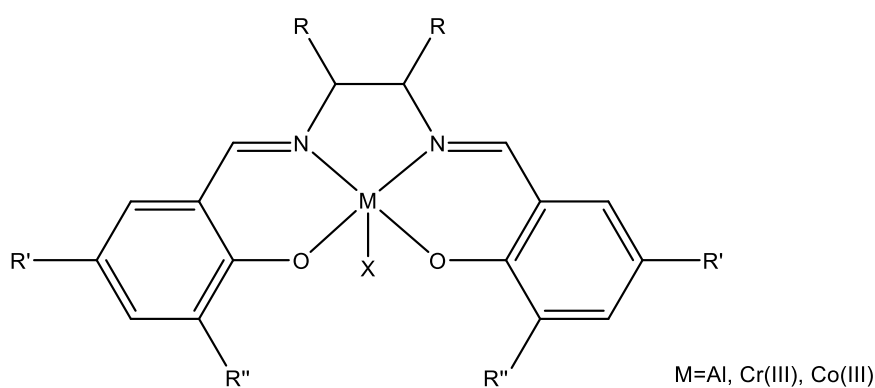


Figura 9. Complex M-Salen

4.3.3. Sistemes N₄-donadors

Els compostos que inclouen en la seva estructura lligands N₄-donadors tenen la peculiaritat que actuen com a porfirines però alhora tenen una estructura flexible com els lligands tipus Salen.

Actualment un dels catalitzadors amb sistemes N₄-donadors més importants són la família de catalitzadors de zinc amb sistemes N₄-donadors (figura 10).²⁴ Aquests tipus de catalitzadors són selectius cap a carbonats cíclics i són molt actius en la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids. És necessari l'ús d'un co-catalitzador¹³ per facilitar l'obertura de l'epòxid. Cal destacar que aquest metall no és tòxic i que ha substituït a metalls com Cr(III).

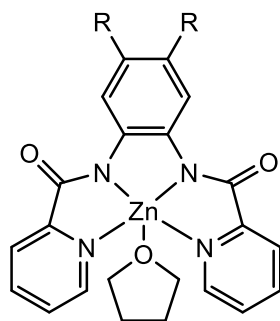


Figura 10. Sistemes N_4 -donadors de zinc

4.3.4. Sals d'amoni

Aquests tipus de catalitzadors són característics per no incloure en la seva estructura un metall¹⁹, com per exemple el bromur de tetrabutilamoni (TBAB) (figura 11). S'anomenen catalitzadors bifuncionals ja que actuen com a catalitzador i com a nucleòfil facilitant la obertura de l'epòxid.

Aquests catalitzadors donen bones activitats i conversions i són selectius cap a carbonats cíclics.

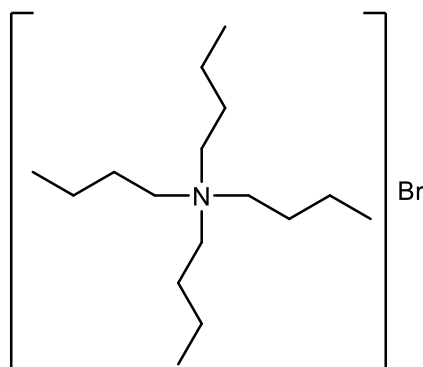


Figura 11. Estructura TBAB

5. PART EXPERIMENTAL

L'etanol i propanol secs s'han preparat per destil·lació sota nitrogen amb Mg i I₂. L'èter dietílic, el n-hexà i el diclorometà sec s'ha obtingut mitjançant l'equip de purificador de dissolvents MBRAUN.

L'aparell RMN utilitzat per a realitzar la caracterització, els càlculs de conversió i rendiment de la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids és un Varian Gemini 400 MHz.

Els espectres d'IR s'han enregistrat mitjançant ATR en un rang de 600-4000 cm⁻¹ i amb l'equip FT/IR 680 PLUS (JASCO).

L'espectre de RAMAN s'ha enregistrat en un rang de 200-600 cm⁻¹ en un espectròmetre RAMAN (Renishaw) equipat amb un microscopi focal de Leica DM 2500 i amb un làser de Ar⁺ a 580 nm.

L'espectre de MASSES s'ha enregistrat mitjançant un ESI-MS en un equip Micromass Quatro LC.

La conductivitat s'ha mesurat amb un conductímetre Crison GLP equipat amb una cel·la de conductivitat de Pt.

L'espectre d'UV-visible s'ha realitzat amb un espectrofotòmetre VWR UV-3100 PC.

La reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids s'ha dut a terme en un reactor d'acer inoxidable SS316 Berghof de 100 ml amb manta calefactora, agitadora i controlador de temperatura Berghof.

A continuació es cita per ordre cronològic el pla de treball plantejat per aquest projecte.

5.1. Síntesi del catalitzador tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II))^{20,21}

En un matràs de tres boques s'hi afegeix 2,6-diacetilpiridina (0.2 g, 1.23 mmol), es purga fent tres cicles de buit/N₂ i es dissol amb etanol sec (10 ml), amb agitació, escalfant la solució a reflux durant 10 minuts. D'altra banda, en un altre matràs schlenk, s'hi afegeix clorur de zinc (0.167 g, 1.23 mmol), es purga amb tres cicles de buit/N₂ i es dissol amb etanol sec (10 ml). Es

purga amb tres cicles buit/N₂ un segon matràs schlenk buit on s'afegeirà sota nitrogen 3-3'-diamino-N-metilpropilamina (200 µl, 1.23 mmol). S'afegeix la solució de clorur de zinc sobre la solució de 2,6-diacetilpiridina amb agitació i immediatament, mitjançant un embut d'addició situat en una de les boques del matràs, s'afegeix lentament (gota a gota) una solució de 3-3'-diamino-N-metilpropilamina. Durant aquesta addició es forma un sòlid precipitat de color taronja que posteriorment es redissol. La reacció es duu a terme sota atmosfera inert de nitrogen, a reflux i amb agitació constant. Es manté a reflux durant 9 hores i finalment s'obté una solució de color taronja. Es deixa refredar aquesta solució i s'evapora per sota de la meitat del volum al buit. Finalment, s'indueix a la precipitació d'un sòlid taronja amb èter dietílic sec. Es filtra amb una placa filtrant i es fan rentats amb èter dietílic sec. S'obté un sòlid de color taronja. Per a la obtenció de cristalls, es dissol el sòlid en la mínima quantitat necessària de diclorometà sec i s'afegeix hexà sec (formació de dos fases immiscibles). Finalment s'obtenen cristalls de color taronja (0.481g, 83 %).

¹H RMN (400 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ: 2.10 (m, 7H), 2.55 (m, 2H), 2.58 (s, 6H), 3.68 (m, 2H), 4.07 (m, 2H), 4.23 (m, 2H), 8.38 (d, 2H), 8.57 (t, 1H) ppm.

¹³C RMN (126 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ: 15 (CH₃), 27 (CH₃), 51 (CH₂), 61 (CH₂), 126 (CH), 145 (CH), 148 (CH), 170 (C=N) ppm.

IR (cm⁻¹) (ATR): 1209 (C-N alifàtic), 1365 (C-N aromàtic), 1584 (C=N piridina), 1646 (C=N imina), 3070 (=C-H piridina), 3324, 3243 (N-H alifàtic).

ESIMS (*m/z*): obtingut *m/z* = 371.0971, calculat *m/z* = 371.0981

Conductivitat: 115.29 S·cm²·mol⁻¹ a T=27.5 °C (CH₂Cl₂, 5·10⁻³ M).

5.1.1. Optimització 1 de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II)

Aquesta síntesi es duu a terme amb el mateix procediment que la síntesi de l'apartat 5.1., la diferència és que es varien les proporcions. S'afegeix 2,6-diacetilpiridina (200 mg, 1.23 mmol), posteriorment clorur de zinc (251 mg, 1.84 mmol) i, finalment, la 3-3'-diamino-N-metildipropilamina (200 µl, 1.23 mmol).

5.1.2. Optimització 2 de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II)

En aquest cas, igual que la primera optimització, s'utilitza el mateix procediment que la síntesi de l'apartat 5.1.. Varia la proporció dels reactius; s'afegeix 2,6-diacetilpiridina (100 mg, 0.615

Catalitzadors de Zn per a la reacció de cicloadició de CO₂ i epòxids

mmol), clorur de zinc (28 mg, 0.205 mmol) i, finalment, 3-3'-diamino-N-metildipropilamina (110 µl, 0.615 mmol).

5.2. Síntesi de tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini)²²

S'afegeix en un matràs schlenk clorur de zinc (290 mg, 2.125 mmol) i es dissol amb àcid clorhídric (5 ml, 1 M). Posteriorment s'afegeix 2-aminopiridina (400 mg, 4.25 mmol) en una dissolució d'etanol/aigua al 50 %. La reacció es dona a temperatura ambient. Es traspasa la solució en un cristal·litzador i es deixa que cristal·litzi durant la nit. S'obtenen cristalls blancs insolubles en aigua (753 mg, 91 %).

5.3. Síntesi de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)diclorozinc(II)²³

S'afegeix en un matràs de tres boques 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid (48.8 mg, 0.23 mmol), es realitzen tres cicles de purga buit/N₂ i es dissol en propanol sec (10 ml). Es porta a reflux i es deix que s'escalfi 10 minuts amb agitació per a que l'aldehid es dissolgui. En un matràs schlenk s'hi afegeix clorur de zinc (70 mg, 0.51 mmol) i es fan tres cicles de purga buit/N₂. S'afegeix propanol sec (10 ml) i es dissol. Es purga amb tres cicles buit/N₂ un segon matràs schlenk on s'afegirà sota N₂ 2,5-diisopropilanilina (700 µl, 3.7 mmol) i es dissol en propanol sec (10 ml). La solució de clorur de zinc s'afegeix sobre la del dialdehid (amb agitació) i immediatament, mitjançant un embut d'addició situat en una de les boques del matràs, s'afegeix lentament (gota a gota) la solució de 2,5-diisopropilanilina. Durant l'addició de l'amina es pot observar la formació d'un sòlid precipitat groc. La reacció es dona sota atmosfera de N₂, a reflux i amb agitació constant durant 18 hores. Passat aquest temps s'observa un sòlid groc precipitat. Es filtra amb l'ajuda d'una placa filtrant i es neteja amb hexà sec (72.4 mg, 46 %).

¹H RMN (400 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ: 1.19 (d, 24H, J = 4 Hz), 3.19 (m, 4H), 7.22 (m, 6H), 8.19 (s, 2H), 8.65 (d, 2H, J = 8 Hz), 8.78 (d, 2H, J = 8 Hz), 8.99 (s, 2H), ppm.

5.4. Catàlisis. Reacció de cicloadició d'epòxids i diòxid de carboni²⁴

La reacció estàndard es duu a terme amb 1,2-epoxihexà (3 ml, 25 mmol), el catalitzador sintetitzat (0.1 mol% respecte el substrat) i el co-catalitzador (0.1 mol% respecte el substrat) que en aquest cas és TBAB (bromur de tetrabutilamoní). Les condicions de reacció estàndards són a 80°C durant 20 hores i a 30 bars de pressió de CO₂.

Inicialment es pesa en una balança analítica les quantitats corresponents de catalitzador i co-catalitzador (si s'escau) i s'afegeixen al recipient de tefló del reactor i es tanca. Es manté el reactor al buit durant 30 minuts a 80 °C. D'altra banda s'hauran preparat 3 ml de 1,2-epoxihexà en un matràs schlenk que s'hagi purgat anteriorment amb tres cicles de buit/N₂. Aquest s'injecta al reactor calent per succió i es manté durant 20 hores a temperatura constant. Passades les 20 hores es refreda el reactor amb un bany de gel i NaCl fins arribar a una temperatura per sota de 5°C i es depressuritza el reactor lentament.

¹H RMN del carbonat cíclic (400 MHz, ppm, CDCl₃) δ: 4.06 (q, 1H, J = 8 Hz), 4.51 (q, 1H, J = 8 Hz), 4.69 (m, 1H) ppm.

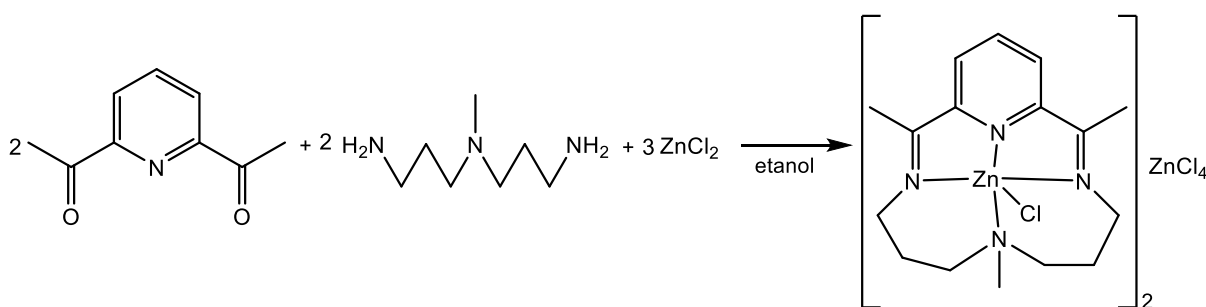
5.5. Càlcul de la conversió en la reacció de cicloadició

Per a poder realitzar aquest càlcul, s'han pres 50 µl del cru de la reacció en un tub de ressonància magnètica nuclear i s'hi ha addicionat una alíquota coneguda d'un patró intern (15 µl), que en aquest cas és mesitilè. Mitjançant una relació d'integrals entre el carbonat cíclic format i l'epòxid no reaccionat s'ha pogut realitzar el càlcul de la conversió. A la figura A4 d'annexos es troba un exemple (entrada 3, taula 5) de ¹H-RMN de carbonat cíclic obtingut i epòxid no reaccionat.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. Síntesi i caracterització de tetraclorozincat de bis(2,7,12-dimetil-3,7,11,17-tetraazabiclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenozinc (II))^{20,21}

La síntesi d'**1** mitjançant la 2,6-diacetilpiridina i la 3-3'-diamino-N-metilpropilamina amb clorur de zinc en etanol a reflux i sota atmosfera de N₂ té lloc en una sola etapa (esquema 2). El procés es dona mitjançant una síntesi plantilla; l'addició conjunta dels dos lligands amb la font de metall induïx al tancament del complex i, per tant, a la formació d'un cicle. És necessari l'ús d'aquest tipus de síntesi perquè el complex en qüestió és un macrocicle de catorze baules que és inestable i no es formaria sense l'ajuda del metall. Inicialment la estequiometria de la reacció es manté 1:1:1 respecte els dos lligands i la font de metall.



Esquema 2. Formació d'**1**

És necessari que la reacció duri 9 hores ja que inicialment es forma un sòlid que posteriorment es torna a dissoldre (passades les 5 hores de reacció) que no és el complex d'interès, sinó el cicle sense condensar (figura 12) segons l'espectre de masses.

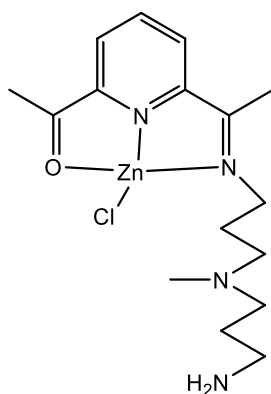


Figura 12. Complex **1** no condensat

Tenint en compte que el complex obtingut té una composició 2:2:3 (diacetilpiridina:triamina:clorur de zinc), es realitzen dos optimitzacions de la síntesi d'aquest complex. En la primera es treballa amb la quantitat estequiomètrica dels reactius. Mitjançant la tècnica de ressonància magnètica nuclear es va observar que s'obtenia una mescla de productes.

En la segona optimització es va treballar amb un excés dels precursors de lligands ja que es volia evitar la formació del contraió tetraclorozincat. En aquest cas també es va observar la obtenció d'una mescla de productes mitjançant la tècnica de ressonància magnètica nuclear.

Per tant, es procedeix a la caracterització del complex que es va obtenir inicialment.

Difracció de raig X

Tal i com s'ha explicat en la síntesi d'**1**, es van obtenir cristalls i d'aquests es va determinar l'estructura mitjançant difracció de raig X (figura 13). Es tracta del complex que conté un macrocicle nitrogenat, s'observa el tetraclorozincat com a contraió, no té una geometria plana i conté una molècula de diclormetà.

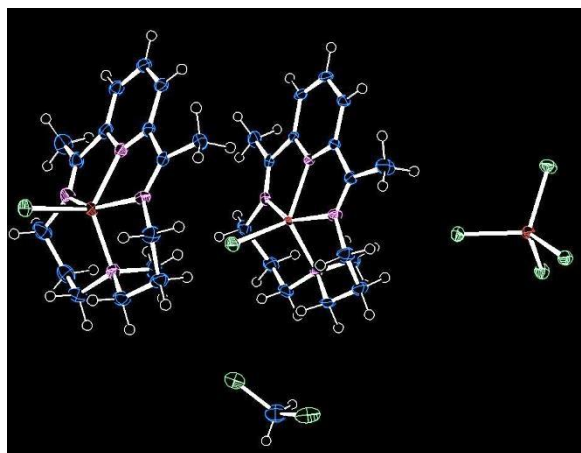


Figura 13. Imatge Raig X de **1**

Espectre de masses

A l'espectre de masses (ESI-TOF) d'**1** (figura 14) s'observa el pic majoritari a $m/z = 371.0971$ que correspon a la massa del catió d'**1**.

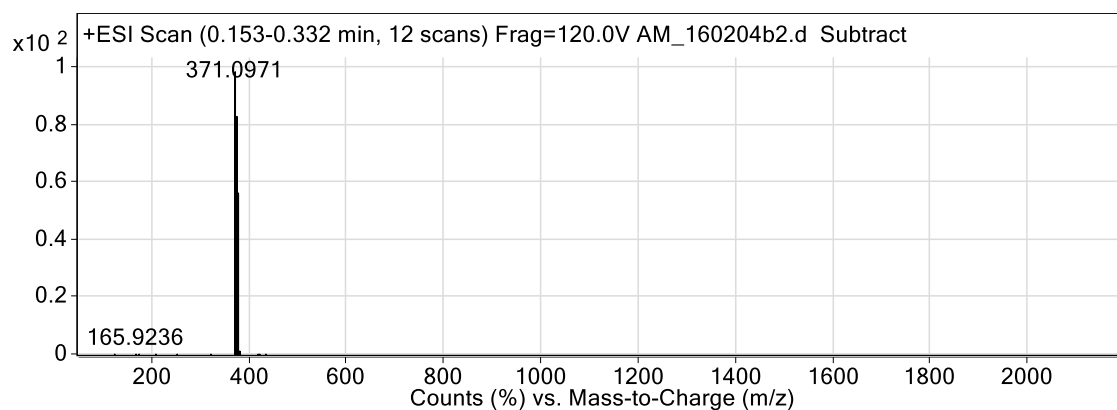


Figura 14. Espectre de masses d'1

A la figura 15 s'observa l'espectre de masses ampliat en la zona de 369-379 m/z on es pot veure la relació isotòpica d'un compost que conté Zn en la seva estructura, per tant, es pot dir que la molècula es tracta del catió esperat.

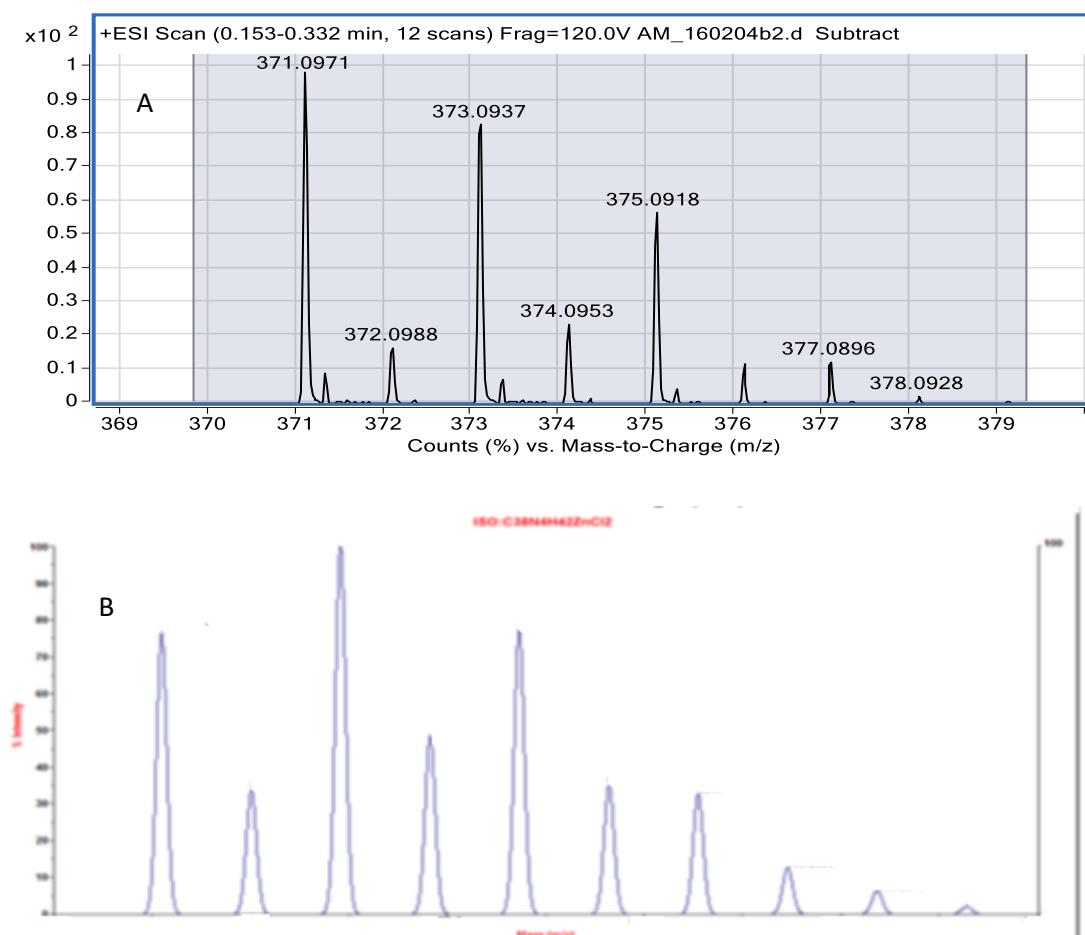


Figura 15. Espectre de la relació isotòpica d'1 A) experimental, B) teòrica

Anàlisi elemental

A la taula 2 es presenta el tant per cent d'hidrogen, carboni i nitrogen teòric i experimental de **1**.

Taula 2. Valors teòrics i experimentals de l'anàlisi elemental del compost

	C (%)	H (%)	N (%)
Teòric	40.3	5.07	11.75
Experimental	43.67	5.79	12.53

Tal i com es pot observar els valors experimentals es desvien dels teòrics. El fet que hi hagi una desviació en el nitrogen pot implicar que hi hagi petites quantitats d'impureses que continguin amines.

Per purificar el producte es va rentar amb acetona ja que **1** no és soluble però tot i així no es va millorar l'anàlisi elemental.

Espectres vibracionals IR/RAMAN

En aquest apartat es va confirmar l'obtenció del complex coordinat ja que s'observa la banda de tensió de la imina (C=N) a l'espectre vibracional IR. D'altra banda, no es pot obtenir informació rellevant de l'espectre vibracional RAMAN ja que el complex obtingut és luminescent.

Espectre vibracional IR

En aquest apartat es comparen els espectres IR d'**1** (figura 16) i dels precursors de lligands; 3-3'-diamino-N-metildipropilnamina (figura 17) i 2,6-diacetilpiridina (figura 18).

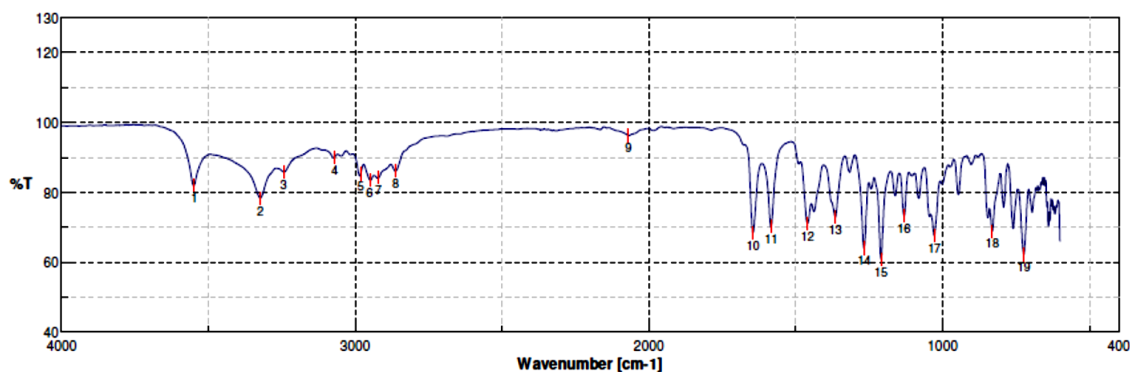


Figura 16. Espectre vibracional IR de **1**

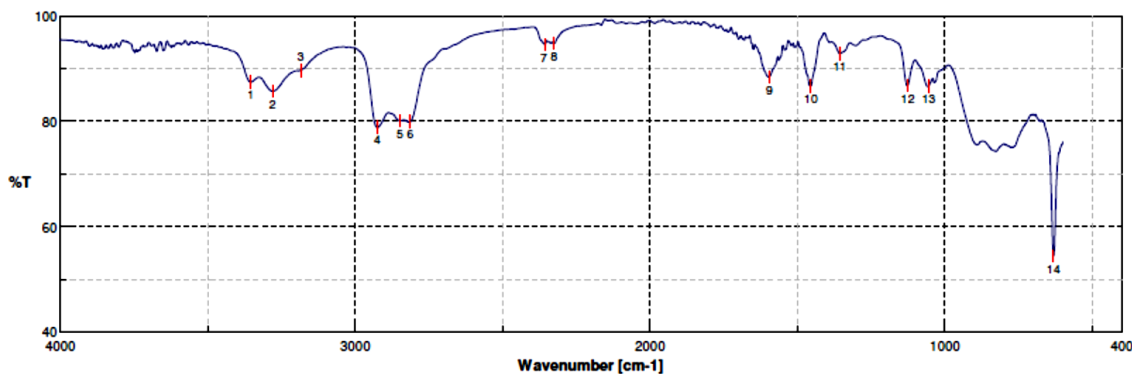


Figura 17. Espectre vibracional IR de la 3-3'-diamino-N-metildipropilamina

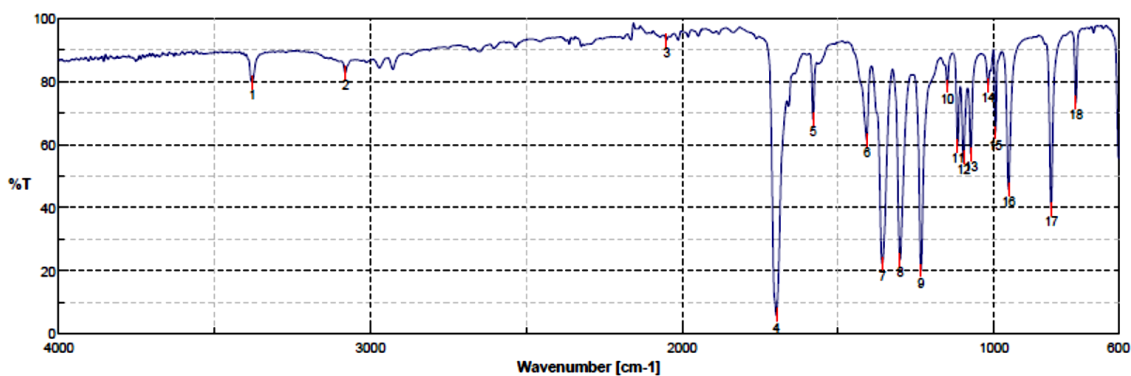


Figura 18. Espectre vibracional IR de la 2,6-diacetilpiridina

En la figura 17 es pot observar la banda de tensió de la imina a 1646 cm^{-1} , el que implica que s'hagi format el macrocicle nitrogenat esperat. A 1209 cm^{-1} s'aprecien les bandes de tensió de l'enllaç C-N alifàtic, el que confirma altra vegada la formació del macrocicle. D'altra banda es detecten les bandes de tensió característiques de piridina; la tensió de l'enllaç =C-H, C=N i C-N a freqüències de 3070 , 1584 i 1365 cm^{-1} respectivament. Finalment s'observen dues bandes a 3324 i 3243 cm^{-1} que s'atribueixen a les tensions N-H d'amines secundàries, el que reforça el que s'ha comentat a l'apartat d'anàlisi elemental, la presència d'impureses d'amines.

Comparant les bandes significatives del complex amb les dels lligands (taula 3), en l'espectre IR del complex ja no s'observa la banda de tensió del carbonil de la cetona que presentava la 2,6-diacetilpiridina.

Cal destacar que les bandes del complex es desplacen lleugerament de freqüències. Això és degut a la coordinació del lligand amb el metall.

Taula 3. Bandes característiques de l'espectre IR d'1

Enllaç	Complex (cm ⁻¹)	2,6-diacetilpiridina (cm ⁻¹)	3-3'-diamino-N- metildipropilnamina (cm ⁻¹)
U(C=O) conjugat	-	1697	-
U(N-H) alifàtic	3324, 3243	-	3354, 3280
U(C=N) imina	1646	-	-
U(C-N) alifàtic	1209	-	1126
U(C-N) aromàtic	1365	1357	-
U(=C-H) piridina	3070	3080	-
U(C=N) piridina	1584	1579	-

Espectre vibracional RAMAN

En aquest cas observem una saturació de l'espectre ja que es tracta d'un compost que és luminescent, és a dir, el complex és susceptible a emetre llum des d'un estat electrònic excitat degut a una absorció de llum. El resultat d'aquesta propietat és el soroll que s'obté en l'espectre RAMAN (figura 19), el qual ens evita poder observar informació útil com les bandes de tensió Zn-N que surten en la zona de 500 cm⁻¹.

Aquest comportament pot ser degut a la presència del lligand piridina, que dóna bandes de transferència d'electrons.

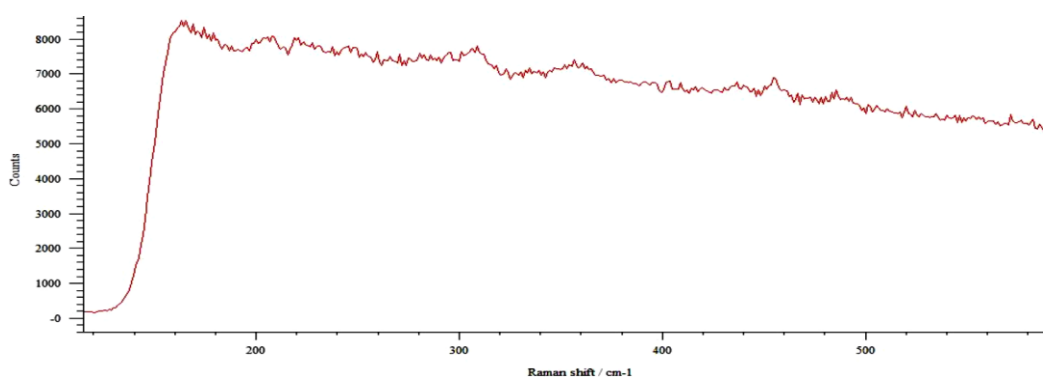


Figura 19. Espectre vibracional Raman d'1

Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)**¹H-RMN**

La figura 20 mostra l'espectre ¹H-RMN en la regió de δ 0-9 ppm d'**1**. El triplet a δ 8.57 ppm correspon al protó aromàtic en meta respecte els substituents de l'aromàtic i el doblet a δ 8.38 ppm als dos protons aromàtics en orto respecte els substituents de l'aromàtic. Els multiplets que es troben a δ entre 3.68 i 4.23 ppm corresponen als protons de la cadena de carbonis que hi ha entre la imina i l'amina. Aquests protons també es poden atribuir als multiplets que es troben a δ 2.55 ppm i 2.10 ppm. El singlet a δ 2.58 ppm s'atribueix als protons metàlics que estan units al carboni de la imina. Finalment, al multiplet que es troba a δ 2.10 ppm també s'hi poden atribuir els protons metàlics units al carboni de la amina.

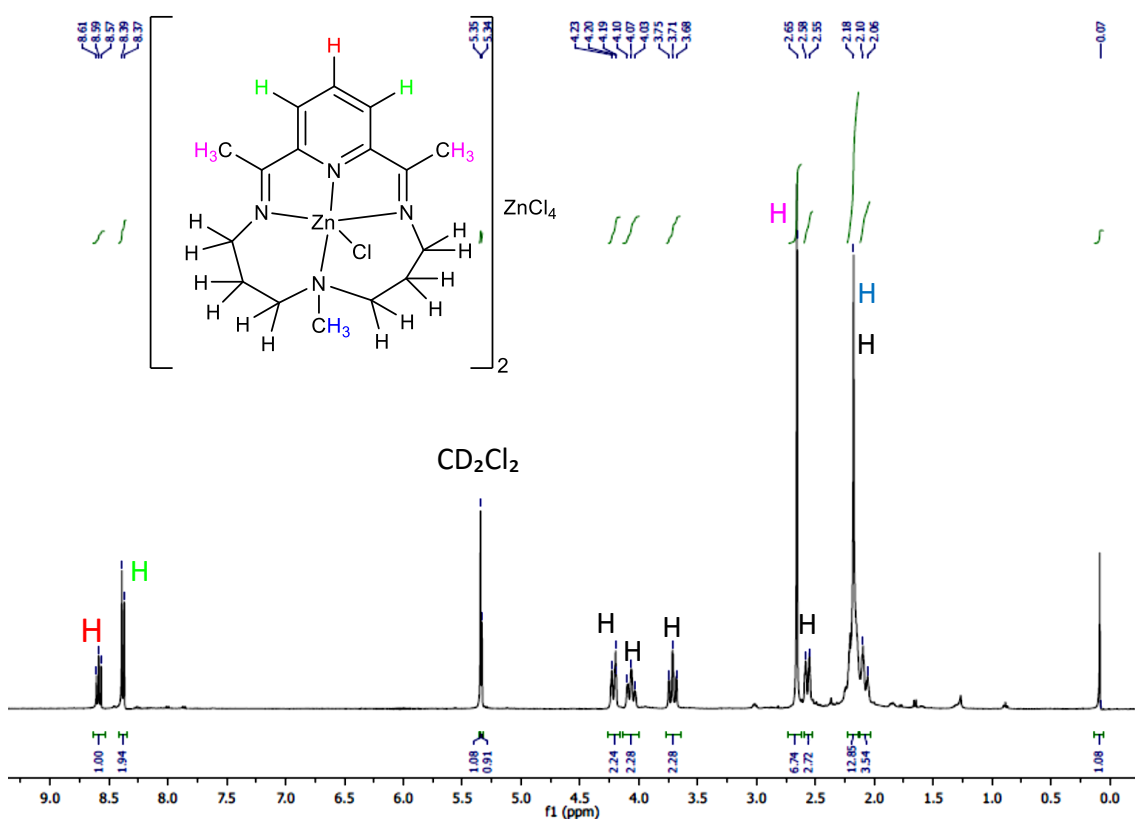


Figura 20. Espectre de ¹H-RMN de **1** amb CD₂Cl₂

¹³C-RMN

La figura 21 mostra l'espectre ¹³C-RMN d'**1** en la regió de δ 0-170 ppm d'**1**. El senyal a δ 164 ppm correspon al carboni de la imina. Les senyals a δ 148, 145 i 126 ppm corresponen als carbonis aromàtics de la piridina. Les senyals a δ 61 i 51 ppm corresponen a els carbonis metilènics units al nitrogen. La senyal a δ 38 ppm correspon al -CH₂- de la cadena de carbonis

entre el nitrogen de la imina i el de l'amina. La senyal a δ 27 ppm correspon al metil unit a la amina i, finalment, la senyal a δ 15 ppm correspon al metil unit al carboni de la imina.

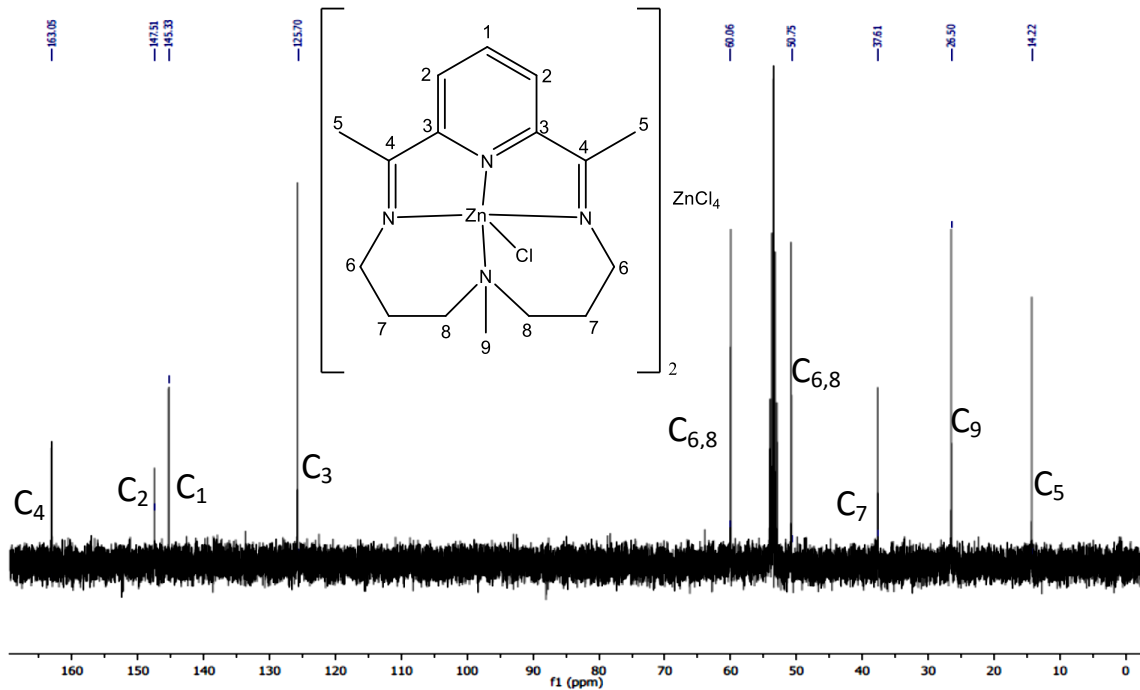


Figura 21. Espectre de ^{13}C -RMN d'1 amb CD_2Cl_2

S'adjunta a annexos els espectres COSY (annexos, figura A1), HMBC (annexos, figura A2) i HSQC (annexos, figura A3), els quals ens donen informació dels acoblaments H-H (COSY), acoblaments C-H a un enllaç (HMBC) i acoblaments C-H a dos enllaços o més (HMBC).

Espectre UV-Visible

En la figura 22 es mostra l'espectre UV-Visible en la regió de 200-1100 nm d'1. La banda ampla entre 220-400 nm correspon a transicions dels lligands ja que el metall és un d^{10} i, per tant, no dóna transferències d-d o bé es tracten de transicions de transferència de càrrega entre M-L. A la taula 4 és mostra l'absortivitat molar de la banda assignada a 313 nm.

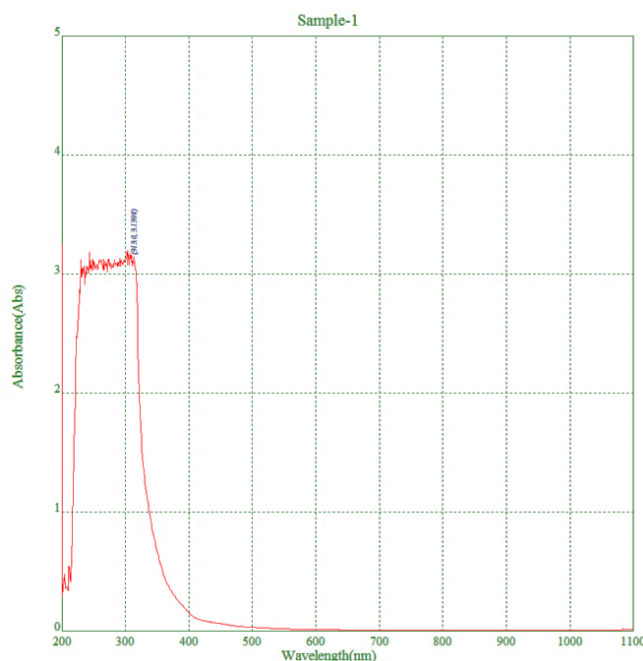


Figura 22. Espectre UV-Visible d'1

Taula 4. Absortivitat molar d'1

A	Longitud d'ona (nm)	b (cm)	Concentració (M)	ϵ (1/M*cm)
3.1398	313.0	1	0.005	627.96

Conductivitat

El valor de la conductivitat d'1 en CH₂Cl₂ ($\Lambda_M = 115.29 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $5\cdot 10^{-3} \text{ M}$), és proper al rang de $118\text{-}131 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, que correspondria a un compost amb dos ions²⁵, tot i que s'ha vist per la tècnica Raig X que es tracta d'un compost que té 3 ions.

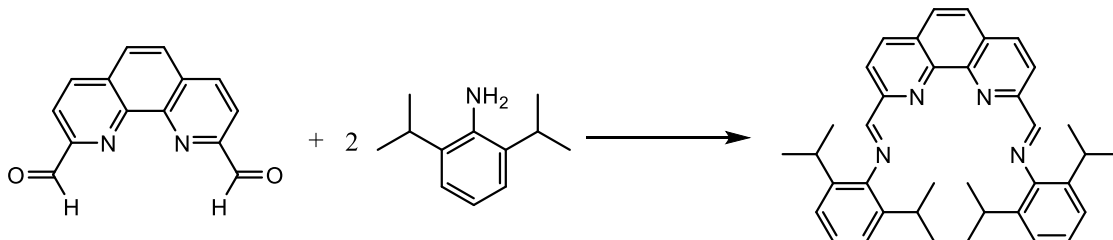
6.2. Síntesi del tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini)²²

La mescla de 2-aminopiridina i clorur de zinc en àcid clorhídric a temperatura ambient dona lloc a la formació del tetraclorozincat(II) de bis(2-aminopiridini), uns cristalls blancs segons es descriu a la bibliografia. La insolubilitat de **2** en diclorometà, cloroform i èter dietílic confirma que es tracta del compost en qüestió ja que l'amina sí és soluble en aquests dissolvents i, per tant, implica que ha reaccionat.

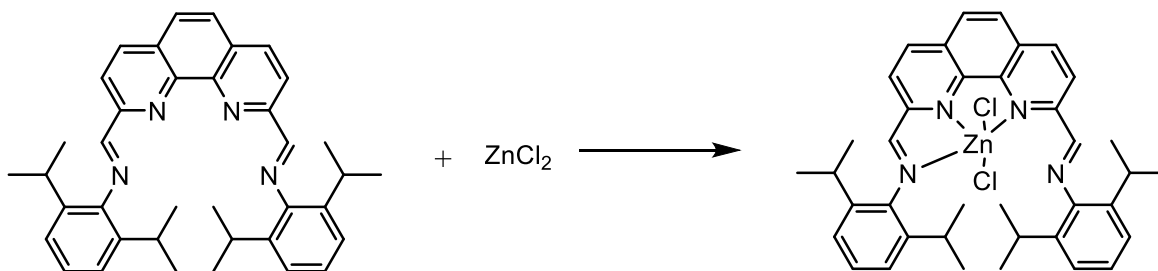
Aquesta síntesi es va realitzar per a discutir l'activitat de l'ió tetraclorozincat. Es vol comparar si en una sal més simple, com en el cas de **2**, dona majors activitats en la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids que **1**.

6.3. Síntesi de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)diclorozinc(II)

La síntesi d'aquest compost esta descrita en dues etapes²³; la primera etapa és la formació del lligand mitjançant la condensació entre la 2,5-diisopropilanilina i el 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid (esquema 3) i la segona etapa la introducció del centre metàl·lic (esquema 4).

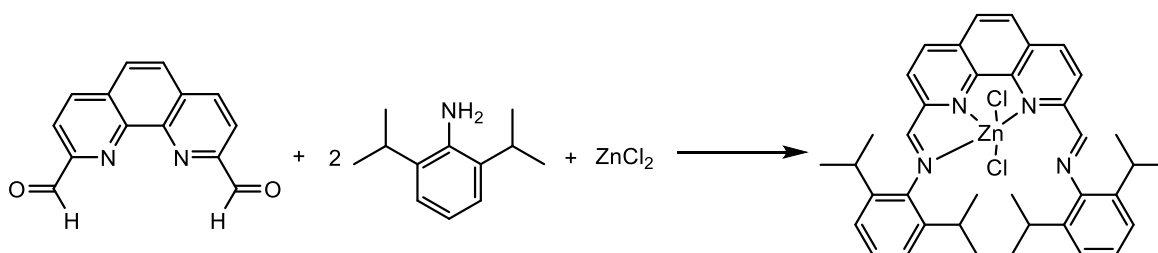


Esquema 3. Primera etapa de formació del lligand



Esquema 4. Segona etapa de formació de 3

En aquest projecte es va plantejar sintetitzar el 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)diclorozinc(II) amb una sola etapa de reacció (esquema 5).



Esquema 5. Síntesi del 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)diclorozinc(II) en una etapa

Es va addicionar conjuntament el dicarbaldhid, l'anilina i la salt de zinc sota reflux durant 18 hores. Finalment s'obté un sòlid de color groc, la caracterització del qual per ¹H-RMN confirma que és el producte desitjat. En aquesta optimització s'ha obtingut un rendiment del 46 % que comparat amb el de la bibliografia²³ no hi ha una diferència significativa (annexos, figura A5).

6.4. Catàlisi. Reacció de cicloaddició d'epòxids i diòxid de carboni

Els complexos **1-4** han sigut provats com a catalitzadors en la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids en una proporció de 0.1 mol % respecte l'epòxid (1,2-epoxihexà). Cal destacar que el medi de la reacció ha sigut el propi substrat. En els catalitzadors **1** i **2** la reacció s'ha dut a terme amb i sense l'addició de TBAB com a co-catalitzador a 80 °C i 30 bars de pressió de CO₂ durant 20 hores. En el catalitzador **3** les condicions proposades han estat únicament amb l'addició de TBAB i a 10 i 30 bars de pressió de CO₂. Finalment en el catalitzador **4** s'ha proposat només realitzar la reacció en presència de TBAB (taula 5).

La conversió de l'epòxid i el rendiment del carbonat cíclic format ha sigut determinat amb ¹H RMN utilitzant mesitilè com a patró intern. Mitjançant aquesta mateixa tècnica s'ha confirmat que no es forma policarbonat.

Els sistemes catalítics que s'han provat sense l'addició de co-catalitzador no han donat conversió (entrades 2 i 4, taula 5). Cal esmentar que aquest fet pot ser degut a la falta d'actuació d'un nucleòfil, el qual no es troba en la estructura del catalitzador.

Tenint en compte que s'ha d'activar l'epòxid amb el paper d'un nucleòfil, s'han dut a terme les mateixes reaccions amb TBAB on l'ió Br⁻ actua com a nucleòfil (entrades 3, 5, 6 i 8) taula 5). El resultat d'afegir co-catalitzador ha augmentat la conversió de l'epòxid de manera important. El millor resultat (94.2±0.7 conversió i 65.9±2.4 rendiment) ha sigut obtingut del sistema catalític **2/TBAB**. El fet que aquest sistema catalític doni una conversió major que el sistema catalític **1/TBAB** pot ser degut a dos motius; tenint en compte que la etapa inicial de la reacció és la coordinació de l'epòxid al centre metàl·lic del catalitzador, en el cas d'**1** podria patir una saturació coordinativa ja que el Zn està pentacoordinat mentre que en **2** està tetracoordinat i, per tant, que el Zn estigues més disponible en aquest segon. D'altra banda els àtoms units al Zn en **1** són nitrògens, els quals donen densitat de càrrega al metall i implica una pèrdua d'acidesa de Lewis mentre que en **2** els àtoms coordinats són ions clorur, els quals retiren densitat de càrrega.

S'ha observat que les salts d'halurs de tetrabutilamoni són actives per aquesta reacció.¹⁹ S'ha realitzat l'estudi de l'ús de TBAB en la reacció de cicloaddició de CO₂ i epòxids i s'ha mostrat una baixa conversió i rendiment cap a carbonat cíclic (20.8±0.1 conversió i 10.6±0.5 rendiment, entrada 1, taula 5).

S'ha realitzat un estudi variant la pressió de 30 bars de CO₂ a 10 bars de CO₂ (entrades 6 i 7, taula 5). No hi ha diferències significatives entre un estudi i l'altre.

Taula 5. Cicloaddició de CO₂/1,2-epoxihexà catalitzat per 1-4^a

Entrada	Catalitzador	Presió (bars)	Cat/Co-cat (mol%)	Conversió ^b (%)	Rendiment ^c (%)	TOF (h ⁻¹)
1	TBAB	30	-/0.1	20.8±0.1	10.6±0.5	0.04
2 ^d	1	30	0.03/-	0	0	0
3 ^d	1	30	0.03/0.1	69.3	45.9	114.5
4	2	30	0.1/-	0	0	0
5	2	30	0.1/0.1	94.2±0.7	65.9±2.4	50.6±0.6
6	3	30	0.1/0.1	69.8±3.6	47±2.5	37.6±1.7
7	3	10	0.1/0.1	65.5±0.1	49.7±1.4	35±1.28
8	4	30	0.1/0.1	80.7	54.7	43.1

^aCondicions de reacció: 3ml 1,2-epoxihexà, 0.1 mol % cat, 0.1 mol % co-cat, 80°C, 20 h

^bDeterminat per ¹H-RMN

^cDeterminat per ¹H-RMN amb mesitilè com a patró intern

^dS'ha adequat la quantitat de catalitzador segons els àtoms de zinc que conté el complex en la seva estructura

7. MANIPUL·LACIÓ I TOXICITAT

En aquest apartat es presenta la toxicitat dels productes que s'han utilitzat més durant aquest projecte i com cal manipular-los (taula 6).

Taula 6. Puresa, toxicitat i manipulació dels compostos més importants utilitzats

Producte	Puresa (%)	Toxicitat	Manipulació
Àcid clorhídric (solució)	1M		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Diclorometà	99.9		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Èter dietílic	99.9		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Hexà	99.9		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
1,2-epoxihexà	97		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
2,6-diacetilpiridina	99		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
3-3'-diamino-N-metildipropilnamina	96		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Clorur de zinc	99.9		Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina

8. GESTIÓ DE RESIDUS

L'impacte en el medi ambient que podria causar una mala gestió de residus fa que sigui un tema important a tractar. Les propietats que tenen molts subproductes generats al laboratori fan que tinguin associats una elevada perillositat. És necessari destacar que aquest tractament de residus ha d'anar prèviament acompanyat d'una bona actuació durant el procés síntesi de qualsevol producte per a minimitzar subproductes perillosos.

Durant aquest projecte s'han produït diversos residus els quals s'han separat en diferents bidons segons les propietats que presentaven, ja que aquests no es tracten de forma directa.

Els residus generats en aquest treball i el bidó on s'ha separat es citen a continuació:

- Dissolucions que contenen diclorometà : Bidó de dissolucions de compostos halogenats
- Acetona utilitzada per a la neteja de material : Bidó de dissolucions de compostos no halogenats
- Dissolvents com hexà, etanol o èter dietílic : Bidó de dissolucions de compostos no halogenats
- Paper de filtre : Bidó de sòlids
- Material de vidre trencat o botelles de reactius buits : Bidó de vidre contaminat
- Agulles : Bidó d'agulles
- Xeringues : Bidó de xeringues
- Guants: Bidó de sòlids

9. ASPECTES ECONÒMICS

En tot projecte cal plantejar-se el cost econòmic que comporta l'ús de diferents reactius, la despesa energètica, tècniques utilitzades o bé la gestió de residus tractada anteriorment.

A la taula 7 es mostra el cost econòmic dels reactius més utilitzats en aquest projecte (sense tenir en compte la despesa energètica dels processos ni les tècniques utilitzades ja sigui per la seva caracterització o per mesurar propietats).

Taula 7. Preus comercials dels reactius de partida més utilitzats

CASA COMERCIAL	Sigma Aldrich	Alfa Aesar
PRODUCTE	€/g o €/ml	€/g o €/ml
2,6-diacetilpiridina ^a	48	40.7
3-3'-diamino-N-metildipropilnamina	4.9	-
Clorur de zinc	10.9	1.3
1,2-epoxihexà	10.3	11.4

^aEn aquest cas s'ha obtingut a partir de l'àcid 2,6-piridinadicarboxílic, ja sintetitzat al laboratori

Durant aquest projecte ha sigut necessari utilitzar dissolvents secs els quals s'han extret d'un equip purificador de dissolvents. Aquest equip conté bidons de 20 litres de dissolvent. Els més utilitzats han sigut:

- n-Hexà 95 %: 235.6 €/20 l
- Èter dietílic estabilitzat amb etanol: 295.2 €/20 l
- Diclorometà: 226.2 €/20 l

Les tècniques més utilitzades han sigut les que s'han anomenat a l'apartat de resultats i discussió. Els preus per hora s'observen a la taula 8.

Taula 8. Preus de l'ús de tècniques del Servei de Recursos Científic

Tècnica	Preu
RMN	5.50 €/h
IR	4.03 €/espectre
Difracció de Raig X	7.42 €/h
Espectrometria de Masses	7.75 €/h

10. CONCLUSIONS

We have optimized the synthesis of a zinc (II) complex based on 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthronyl ligand (**2**) in one pot synthesis with good yield. We have synthesized a new zinc (II) complex (**1**) based on N₄-donor macrocycle and it was characterized by NMR spectra, IR and RAMAN spectra, elemental analysis, conductivity and UV-visible spectra as pentacoordinated complex with a N₄-donor macrocycle and tetrachlorozincate as a counterion.

These complexes were tested towards the coupling reaction of epoxides and carbon dioxide in presence of TBAB. The screening showed that the tetrachlorozincate of bis(2-aminopyridinium) tetrachloridozincate (II) with TBAB give higher conversion (94 % conversion in 20 h at 0.1 mol % catalyst loading) than complex with N₄-donor macrocycle, using 1,2-epoxyhexane leading selectivity to the cyclic carbonate.

We tested zinc (II) complex based on 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthronyl ligand (**1** and **2**) with different pressure (10 bars and 30 bars) and there is not significant differences. We have optimized the conditions of the reaction of cycloaddition of carbon dioxide and epoxides with these catalysts.

Thus, catalysts based on N₄-donor ligands and catalyst with tetrachlorozincate as a counterion gave promising results in the formation of organic carbonates. The future work will be oriented to improve the reaction conditions, try to work to atmospheric pressure and recycling of the catalysts.

11. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998
- ² Cabildo, M. P.; Cornago, P.; Escolástico, C.; Esteban, S.; Farrán, A.; Pérez, M.; Sanz, D. *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental: Química Verde*; UNED: Madrid, 2012, pp 17-36
- ³ Jagadeesan, D.; Bhaskar, J.; Parameswaran, P.; Chemical Utilisation of CO₂: A Challenge for the Sustainable World. *Resonance* **2015**, 167-171
- ⁴ Riduan, S.; Zhang, Y.; Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions. *Dalton Trans.* **2009**, 39, 3347-3357
- ⁵ Mascetti, J.; Carbon Dioxide Coordination Chemistry and Reactivity of Coordinated CO₂, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Aresta, M; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; pp 69-70
- ⁶ Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A.; The changing paradigm in CO₂ utilization. *J. CO₂ Utilization* **2013**, 3-4, 65-73
- ⁷ Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y.; A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel* **2013**, 108, 112-130
- ⁸ Ballivet-Tkatchenko, D.; Dibenedetto, A.; Synthesis of Linear and Cyclic Carbonates, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Aresta, M; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; pp 171-179
- ⁹ Lindsey, A. S.; Jeskey, H. The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chem. Rev.* **1957**, 57, 583-620
- ¹⁰ Homs, N. Un cop d'ull a la catàlisi heterogènia. *Revista de la Societat Catalana de Química.* **2002**, 36-42
- ¹¹ Fehete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today.* **2012**, 2-27
- ¹² Mascetti, J.; Carbon Dioxide Coordination Chemistry and Reactivity of Coordinated CO₂, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Aresta, M; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; pp 71
- ¹³ Cuesta, L.; Aghmiz, A.; Rivas, R.; Christ, L.; Masdeu, A. M. Novel chromium (III) complexes with N₄-donor ligands as a catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides in supercritical CO₂. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2014**, 381, 161-170
- ¹⁴ Ema, T.; Miyazaki, Y.; Koyama, S.; Yuya, Y.; Sakai, T. A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxids for the synthesis of cyclic carbonates. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4489-4491

-
- ¹⁵ Ema, T.; Miyazaki, Y.; Taniguchi, T.; Takada, J. Robust porphyrin catalysts immobilized on biogenous iron oxide for the repetitive conversions of epoxides and CO₂ into cyclic carbonates. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2485-2492
- ¹⁶ Lu, X.; Wang, H.; He, R. Aluminium phthalocyanine complex covalently bonded to MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2002**, *186*, 33-42
- ¹⁷ Rulev, Y.; Gugkaeva, Z.; Maleev, V.; North, M.; Belokon, Y. N. Robust bifunctional aluminium–salen catalysts for the preparation of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1614–1623
- ¹⁸ Martín, C.; Fiorani, G.; Kleij, A.W., *ACS Catal.* **2015**, 1353-1370
- ¹⁹ Wang, J.; Kong, D.; Chen, J.; Cai, F.; He, L. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions. *J. Mol. Cat. A: Chemical.*, **2006**, *249*, 143-148
- ²⁰ Long, K. M.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1979**, *9*, 505-512
- ²¹ Karn, J. L.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1149
- ²² Cai, H; Fu, X; *Acta Cryst.* **2010**, *66*
- ²³ López, C. Un catalitzador de Zn per a transformar CO₂ en carbonats. Projecte final de carrera, Universitat Rovira i Virgili, 2015
- ²⁴ Adolph, M., Zevaco, T.; Altesleben, C.; Staudt, S.; Dinjus, E. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* **2015**, *400* 104-110
- ²⁵ Sacconi, L.; Sabatini, A.; Gans, P. *Inorg.Chem.* , **1964**, *3*, 1772

ANNEXOS

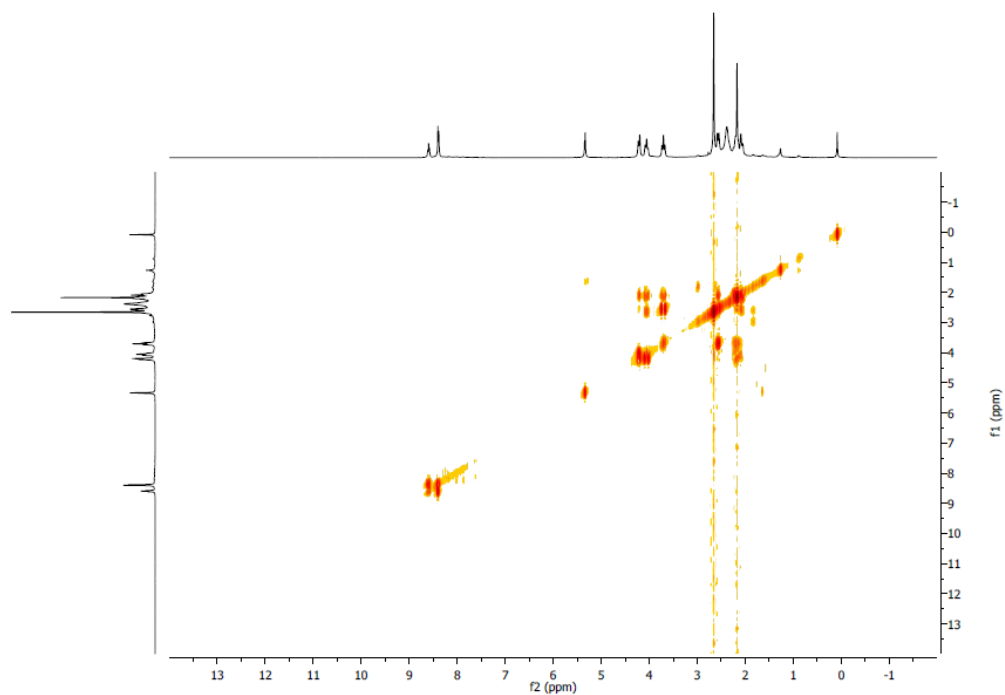


Figura A1. Espectre de RMN COSY 2D d'1

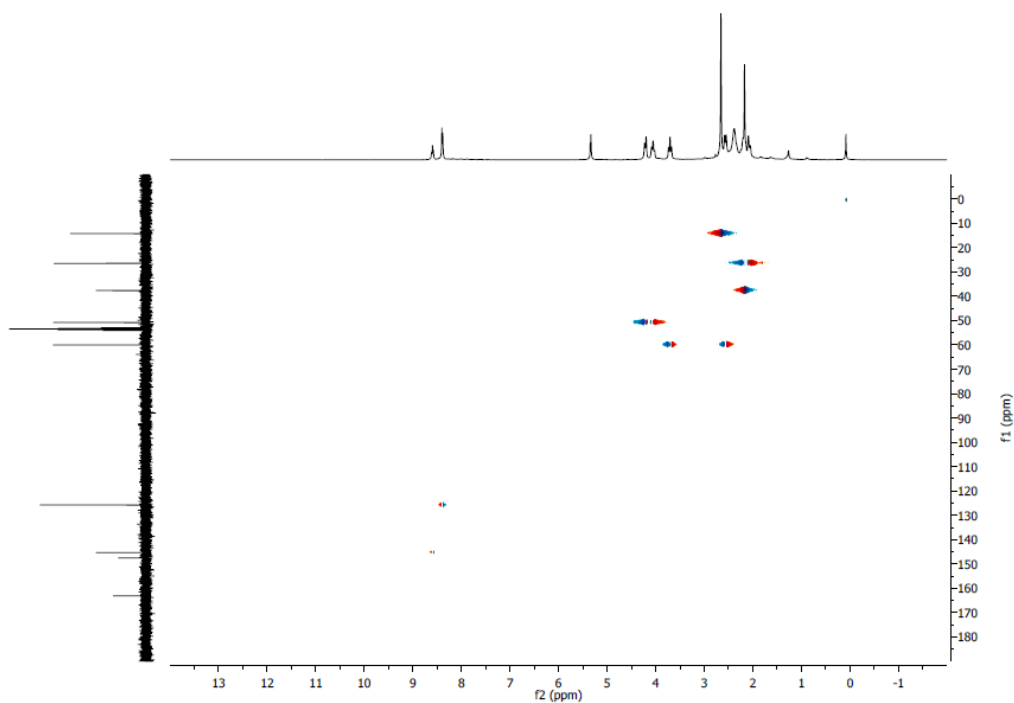


Figura A2. Espectre de RMN HSQC 2D d'1

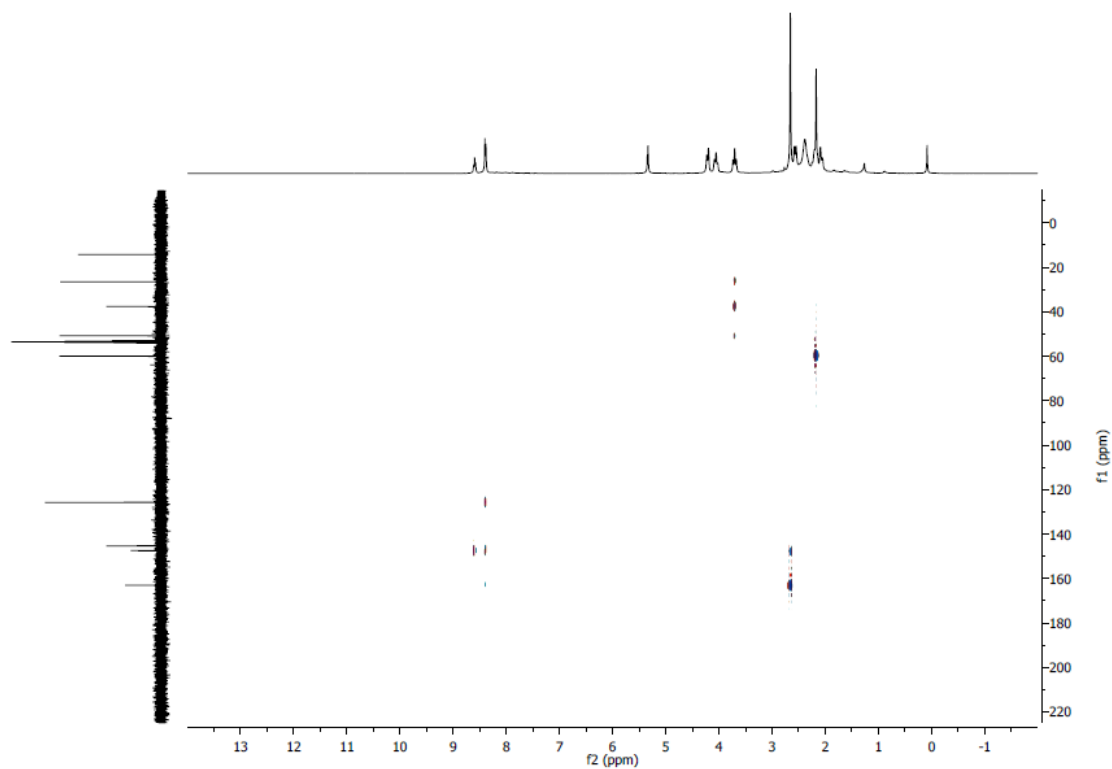


Figura A3. Espectre de RMN HMBC 2D d'1

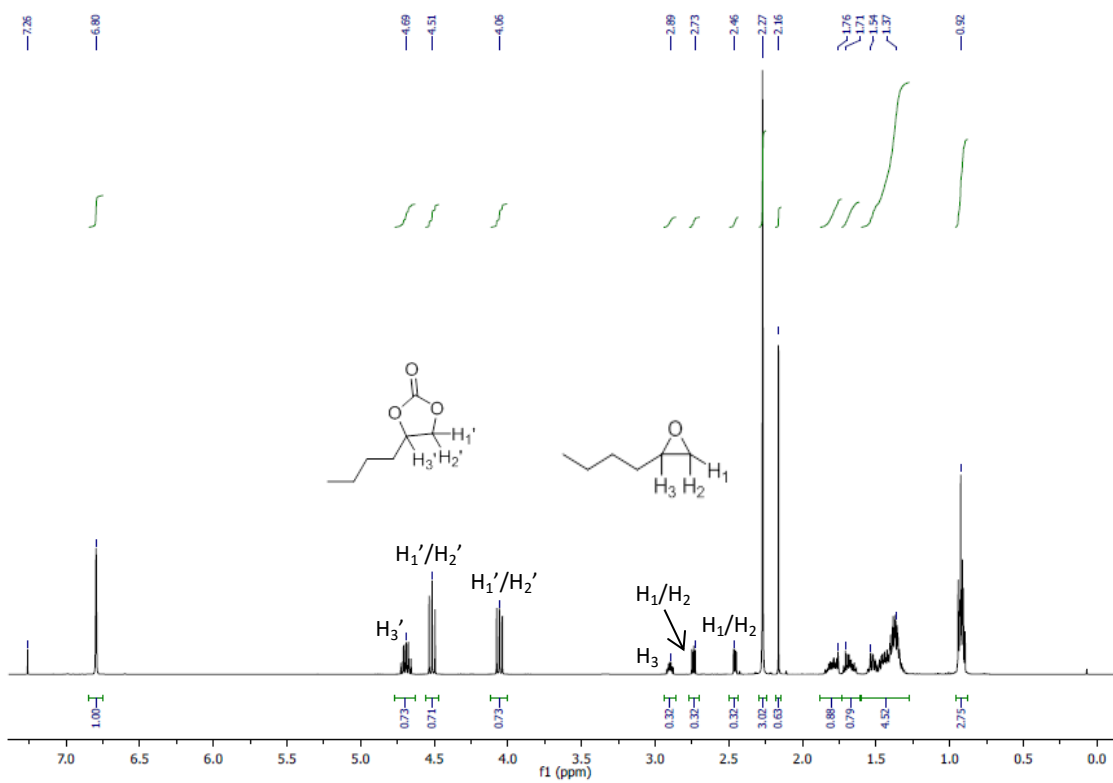


Figura A4. Espectre de ¹H-RMN de l'entrada 3, taula 5 de catàlisi

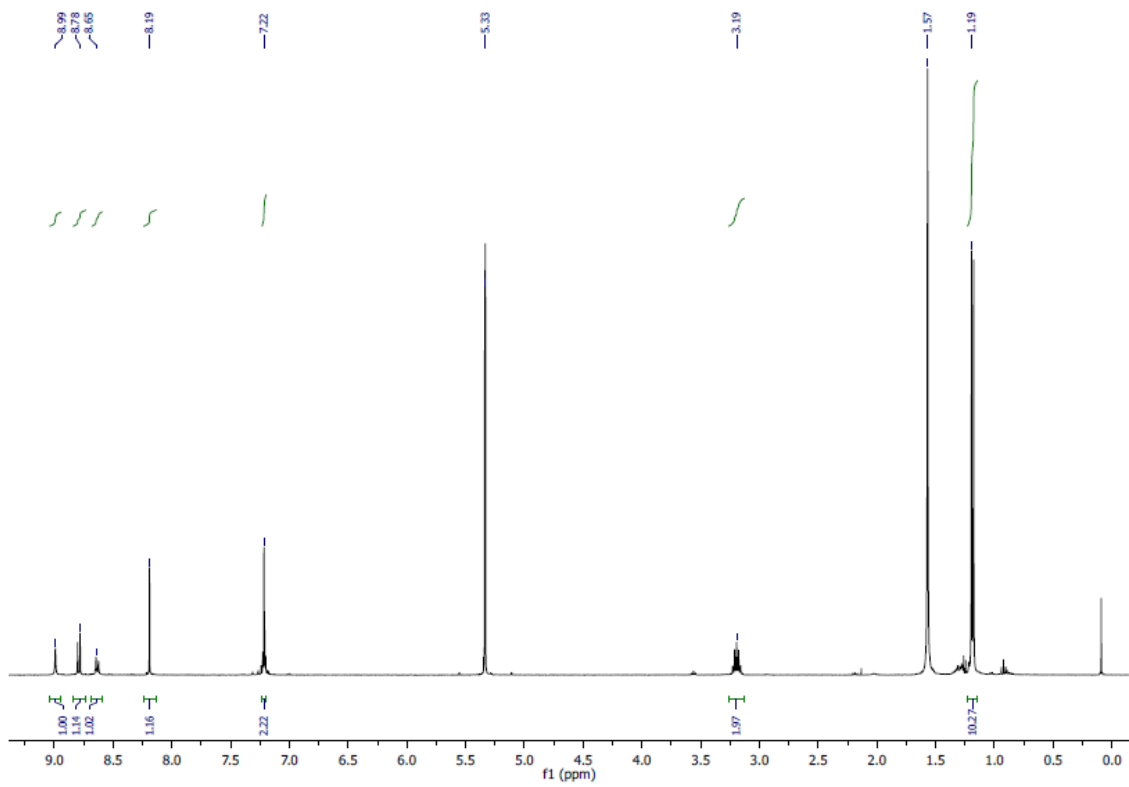


Figura A5. Espectre ¹H-RMN de 3