

Claudia López Redondo

**UN NOU CATALITZADOR DE Zn PER TRANSFORMAR
CO₂ EN CARBONATS**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per: Anna Maria Masdéu Bultó

GRAU DE QUÍMICA



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2015

AGRAÏMENTS

En primer lloc m'agradaria donar el més profund agraïment a la meva directora del Treball de Fi de Grau, Anna Maria Masdéu, per la oportunitat que m'ha donat per pertànyer al seu grup d'investigació, per tot el que m'ha ensenyat i el seu gran suport cap a mi.

Als companys de laboratori i la gent que he tingut la oportunitat de conèixer: Laia, Elisabet, Toni, Marc, Núria, Paco, Mansoor, Fàtima, Laura, Aaron, Fran, Jèssica i Maria.

Als tècnics de laboratori Raquel i Josep.

A la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili per facilitar-me les instal·lacions.

I finalment, als meus pares i el meu germà per donar-me suport en les meves decisions i al llarg de la carrera.

INDEX

Abstract	1
1. Introducció.....	1-6
1.1 Què és la Química Sostenible?.....	1
1.2 Catàlisi.....	2-3
1.3 El CO ₂	3-6
2. Objectius.....	7
3. Fonaments.....	8-12
3.1 Cicloadició de CO ₂ amb epòxids.....	8
3.2 Catalitzadors per cicloadició d'epòxids i CO ₂	8-12
4. Part Experimental.....	13-16
4.1 Equipaments i materials.....	13
4.2 Síntesi de la 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid.....	13-14
4.3 Síntesi del L	14
4.4 Síntesi del ZnLCl₂	14-15
4.5 Reaccions de cicloadició de CO ₂ i d'epòxids.....	15
4.6 Reciclatge del catalitzador.....	16
5. Resultats i Discussions.....	17-29
5.1 Síntesi i caracterització de la 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid.....	17-18
5.2 Síntesi i caracterització del L	18-19
5.3 Síntesi i caracterització del ZnLCl₂	20-27
5.4 Reaccions de cicloadició de CO ₂ i d'epòxids.....	28-29
6. Conclusions.....	30
7. Bibliografia.....	31-32
Annexes.....	33-35

Abstract

We report the efficient utilization of a transition metal complex based on an inexpensive and easy-to-handle 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthrolyl ligands as catalyst for the coupling of epoxides with carbon dioxide. This complex in the presence of tetrabutylammonium bromide produced a 77 % of carbonate conversion in the cycloaddition of CO₂ and 1,2-epoxihexane at 30 bars, 80°C in 20 h (0.1 mol % catalyst loading). The complex is stable under catalytic conditions and could be recycled by simple filtration maintaining the conversion in a second run.

1.Introducció

Aquest treball s'ha realitzat a la Universitat Rovira i Virgili a la Facultat de Química, una institució molt compromesa amb la química verda. Per tant, aquest projecte està centrat en aquest àmbit de la química, que busca la millora de la sostenibilitat dels processos químics i trobar nous mètodes on es posi de manifest aquesta química.

1.1 Què és la Química Sostenible?

La química verda o sostenible va néixer a la Environmental Protection Agency (EPA) d'Estats Units als inicis del 1990, com un enfocament i una eina conceptual per a la protecció del medi ambient davant de la contaminació originada per la indústria química. La química verda va ser expressada de manera succinta i atractiva mitjançant 12 principis per Paul Anastas i John Warner (1998)¹.

Aquest missatge ha penetrat ja en la ment del químic industrial per consideracions no només ètiques, si no també econòmiques. En el context de la química, respon a l'obligació ètica de contribuir al desenvolupament i benestar de totes les nacions del planeta, sense afectar a la natura ni a les generacions futures. Aquesta contribució busca la sostenibilitat de la pròpia activitat química industrial, que veu amenaçada la seva producció pel previsible esgotament irreversible de les matèries de partida, i per les normatives legals, formulades en defensa de la societat i de la natura, cada vegada més estrictes i econòmicament oneroses.

La química sostenible designa clarament una finalitat general: la reducció de la contaminació per les substàncies nocives per a la salut i per al medi ambient, sense minvar els avantatges socials que aporta l'activitat química.

Aquest principis estan dirigits primordialment a la química preventiva, i els majors èxits de la seva aplicació es donen en les indústries de química fina i farmacèutica. No obstant, a la química del segle XXI se li presenta un repte d'àmbit molt més ampli: tallar en el mateix origen qualsevol tipus de contaminació i risc originat per les substàncies i transformacions químiques¹.

1.2 Catàlisi

La catàlisi juga un paper clau en la producció industrial de combustibles líquids i productes químics.

El terme "catàlisi" va ser encunyat per Berzelius fa 150 anys quan va notar canvis en les substàncies quan es posaven en contacte amb petites quantitats de certes espècies anomenades "ferments". Actualment, la definició de *catalitzador és el de una substància que incrementa la velocitat en la qual la reacció química s'aproxima a l'equilibri sense arribar a modificar-se*².

Tradicionalment els catalitzadors s'han classificat en dos grans grups homogenis i heterogenis. Aquesta distinció està vinculada al fet que els catalitzadors poden actuar a la mateixa fase on la reacció succeeix (catalitzadors homogenis) o en diferent fases (catalitzadors heterogenis). A més, la majoria de processos utilitzats amb catalitzadors homogenis ocorre en fase líquida, mentre que en els catalitzadors heterogenis són sovint en forma de sòlids, i la reacció ocorre ja sigui en fase líquida o gasosa³. A la Taula 1 es troben comparades algunes de les característiques més importants dels dos tipus de catàlisi

Si bé la majoria de processos catalítics industrials empren catalitzadors heterogenis, i la catàlisi homogènia avui dia està en un elevat desenvolupament.

Taula 1. Diferències entre els dos tipus de catalitzadors⁴

Catàlisi	Homogènia	Heterogènia
Centres actius	A tots els àtoms metàl·lics	Només en la superfície dels àtoms
Concentració	Baix	Alta
Estructura	Definit	Indefinida
Estequiometria	Definit	Indefinida
Condicions de reacció	Suaus	Estrictes
Activitat	Alt	Baix

Determinació de la composició del catalitzador	Una mica complicat	Fàcil
Estabilitat	Baix	Alt
Regeneració del catalitzador	Complicat	Fàcil

La majoria de processos de catàlisi homogènia utilitzen catalitzadors organometàl·lics de metalls de transició. Les principals peculiaritats dels processos de catàlisi homogènia amb complexos amb metalls són les següents⁴:

1. La possibilitat de revelar el mecanisme d'acció del catalitzador, la composició i la identificació de la formació d'intermedis qualitativament, semi-quantitatiu i sovint amb nivells alts quantitatius.
2. L'habilitat per obtenir pràcticament quantitats il·limitades catalíticament actives i sistemes especialment actius.
3. Millora de l'activitat i selectivitat del catalitzador mitjançant variacions de paràmetres (naturalesa, nombre d'ions metàl·lics, lligands, dissolvent, etc.).
4. Utilització de la major part o fins i tot d'una totalitat de les molècules del catalitzador en l'activitat catalítica, cosa que és impossible en casos de catalitzadors heterogenis clàssics.
5. Condicions de reacció suaus.

1.3 El CO₂

El diòxid de carboni s'utilitza com a fluid súpercrític, en extraccions de productes naturals ja que té molts avantatges sigui del punt de vista econòmic, de seguretat, o d'eficiència en el procés químic. Les seves propietats ja es coneixen des dels anys 30 (com viscositat, densitat o constant dielèctrica en funció de la temperatura i pressió). La seva pressió crítica és de 70 bars a 37 °C, per tant considerant les altes pressions com un punt negatiu pel seu ús industrial però les propietats solvatants per soluts apolars són molt bones, i això compensa el seu possible inconvenient en la seva utilització.

Els diferents avantatges més comunes del CO₂ són:

- No pot ser oxidat, ja que és normalment el producte d'oxidació dels compostos orgànics, d'aquí l'avantatge com a dissolvent.
- És un gas no inflamable, químicament inert i és molt abundant.
- És un dissolvent apròtic, resistent als radicals lliures, el que el fa ideal pels processos de polimerització.

- Les seves propietats solvatants permet en la seva dissolució amb materials fluorosos o orgànics.
- Té una viscositat deu vegades inferior que l'aigua i altres dissolvents orgànics.
- La tensió superficial del diòxid de carboni supercrític és molt menor que els dissolvents orgànics.

Els diferents desavantatges més comuns són:

- La seva temperatura i pressió crítica són altes per la qual cosa es necessita un equip especialitzat, per tant més costós.
- La seva constant dielèctrica és baixa, per tant té un poder de dissolució, sobretot per soluts apolars, d'aquesta manera per augmentar la solubilitat s'ha d'utilitzar pressions més altes.
- És un àcid de Lewis i reacciona amb bases fortes com amines, fosfines i anions d'alquil. A més, també reacciona amb alcòxids, alquil metàl·lics i hidrurs metàl·lics.
- També pot reaccionar de manera reversible amb un gran nombre d'enzims inhibint activitat d'aquests.
- Pot ser hidrogenat en presència de metalls nobles⁵.

Però la abundància del CO₂ fa que tingui un indubtable paper i que la seva aplicació sigui un dels majors reptes actuals de la societat. Hi ha d'haver un canvi sistemàtic en les matèries primeres que s'utilitzen, ja que estem en un món de recursos finits i una població en ràpid creixement.

Un element clau per aconseguir la meta es introduir energia renovable en la cadena de producció química per reduir la petjada ambiental de carboni. Una de les maneres, es reciclar el CO₂⁶.

Però, on es genera el CO₂? Amplies quantitats provenen de recursos naturals com l'activitat volcànica, no obstant, quantitats significants també venen de la generació antropogènica per combustió d'hidrocarburs.

Com que els recursos fòssils estant limitats, els governs han començat implantant la captura del carboni i les tecnologies d'emmagatzematge en un intent de disminuir l'emissió del CO₂⁷.

1.3.1 Captura i emmagatzematge

La proposta de capturar el CO₂ consisteixen en produir un corrent concentrat de CO₂ a altes pressions que pugui ser transportat a un lloc de fàcil emmagatzematge. Aquest tipus de tecnologies atreuen molta atenció perquè es podria reduir l'emissió del CO₂ de l'atmosfera mentre es continuïn utilitzant combustibles fòssils.

La captura de CO_2 de centrals tèrmiques o forns són unes tecnologies madures que estan ja comercialment disponibles. Hi ha tres processos disponibles per capturar el CO_2 de grans fonts puntuals: captura post-combustió, captura pre-combustió, captura durant la combustió d'oxigen en forn.

A més, les tecnologies de captura dels tres processos estan basats en l'adsorció de qualsevol solució líquida, adsorció en sòlids, separació criogènica. El CO_2 basat en sistemes d'adsorció/desorció utilitzen solucions d'amines que són adsorbents tradicionals per eliminar el CO_2 del corrent del gas de combustió ja que la reacció, fins i tot, és ràpida a baixes pressions de CO_2 ⁸.

1.3.2 Mètodes de transformació de CO_2 ⁹

Hi ha diferents mètodes per convertir el CO_2 en productes químics útils i fuels.

1.3.2.1 Hidrogenació de CO_2

- Síntesi de metanol: El metanol troba aplicació tant com a material de partida per diversos productes químics importants, com additiu de combustibles o combustible net. No es coneix el mecanisme de reacció per obtenir metanol a partir de CO_2 i les investigacions sobre el tipus de catalitzador indica que el Cu és el principal catalitzador actiu en aquest procés.

- Síntesi del dimetil éter : Una alternativa de combustible net pels motors dièsel, és el metanol deshidratat amb un catalitzador àcid. Si la funcionalitat àcida s'afegeix directament al catalitzador en la síntesi del metanol, es pot formar directament el dimetil éter.

- Síntesi del metà: La hidrogenació del CO_2 per formar hidrocarburs és molt coneguda, amb rutes directes o indirectes. La ruta indirecta es pot fer en una sola etapa, utilitzant catalitzadors híbrids per realitzar simultàniament la transformació de múltiples etapes, o en més d'una etapa, amb diferents reactors. La ruta directa es utilitzant CO_2 enlloc de CO. S'han fet estudis amb catalitzadors de Rh, Ru i Ni, on el Ru i Rh són més selectius, tot i que el Ni, és més barat però a baixes temperatures es desactiva.

- Síntesi d'olefines: La síntesi d'alcans lleugers es pot fer a partir CO_2 , utilitza CO_2/H_2 amb catalitzadors.

- Síntesi d'àcid fòrmic: Es pot produir àcid fòrmic per la hidrogenació directa de CO_2 com a una ruta alternativa prometedora.

1.3.2.2 Reacció de CO_2 amb hidrocarburs

- CO_2 reformat amb metà: Aquesta ruta no només consumeix els dos gasos amb efecte hivernacle sinó que també produeix gas de síntesi, H_2/CO , que és molt útil per la

producció de combustibles líquids sintètics i productes químics oxigenats. El metall més utilitzat en els catalitzadors és el Ni ja que és més barat, més actiu i selectiu comparativament amb altres metalls.

- Hidrocarburs C_1 - C_3 i carboxilació d'aromàtics amb CO_2 : L'obtenció d' hidrocarburs C_1 - C_3 i l'obtenció de compostos carboxílics mitjançant l'activació selectiva del C-H utilitzant catalitzadors.

En la carboxilació dels aromàtics, el CO_2 és un agent electròfil feble, a través l'àtom de C. El compost orgànic metàl·lic és un agent nucleòfil fort, amb el Pd, Ni com a catalitzadors, alquins, olefines aromàtics i alcans poden reaccionar amb CO_2 directament, per generar àcids orgànics i derivats per la carboxilació del CO_2 i hidrocarburs halogenats.

1.3.2.3 Reaccions amb compostos oxigenats

- Síntesi de carbonat de dimetil a partir de CO_2 i metanol: Aquesta síntesi és favorable tant per la reducció de l'emissió dels gasos de l'efecte hivernacle com el desenvolupament d'una nova utilització del CO_2 . Els catalitzadors més emprats són de Cu suportats i MCO_3 (M significa un metall alcalí).

Recentment, s'ha descrit que els líquids iònics són bons catalitzadors nets i també dissolvents per la síntesi de dialquilcarbonats per les seves característiques de gamma àmplia, no volàtils, i propietats químicofísiques. També s'utilitzen heteropoliàcids ja que són eficients en condicions suaus.

- Síntesi de carbonats cíclics i policarbonats a partir de CO_2 i epòxids: És una ruta molt eficient en la fixació química del CO_2 . Els catalitzadors de la reacció així com els mecanismes de reacció han estat investigats. S'ha descrit catalitzadors com els halurs de metalls alcalins, complexos metàl·lics, zeolites, bases orgàniques, etc, per catalitzar la síntesi dels carbonats cíclics mitjançant la cicloadició del CO_2 amb epòxids. No obstant, les activitats no són satisfactòries, les baixes estabilitats a l'aigua dels catalitzadors, el recobriment dels catalitzadors així com el requeriments dels solvents orgànics són desavantatges que s'han de resoldre.

La síntesi dels policarbonats a partir de CO_2 és molt interessant perquè els policarbonats són un tipus de plàstic completament biodegradable. Explorar i dissenyar nous catalitzadors per aquests dos processos és un àmbit de recerca molt interessant.

En aquest treball s'ha desenvolupat un nou catalitzador per a la reacció de cicloadició de CO_2 a epòxids per donar el corresponent carbonat cíclic.

2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest projecte és la síntesi d'un catalitzador que sigui eficaç per a la reacció de cicloadició d'epòxids amb CO_2 per obtenir carbonats orgànics amb la màxima economia atòmica i aplicant els conceptes de la química verda. Aquest objectiu es pot dividir en altres més específics:

- Realitzar la síntesi del lligand, 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinibis-(2,6-diisopropilanilina) i del complex, 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinibis-(2,6-diisopropilanilina)-dicloro-zinc(II) i la seva caracterització, mitjançant espectroscòpia de RMN, espectrometria de masses, espectroscòpia de IR i RAMAN, espectroscòpia de UV-visible i conductivitat.

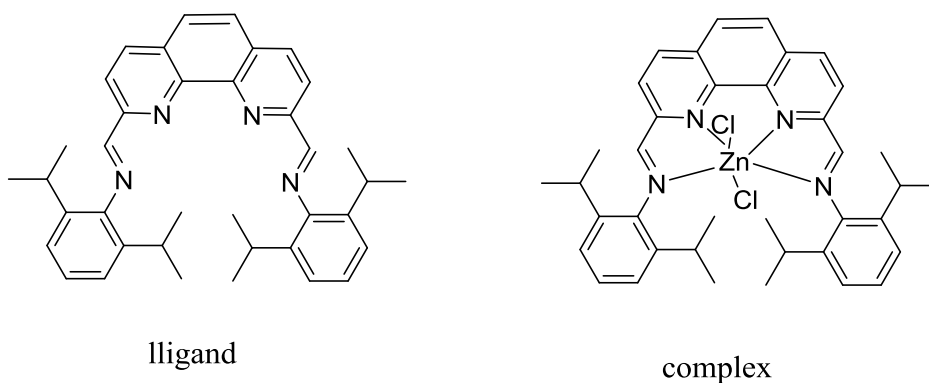


Figura.1 L'estructura del lligand i el complex

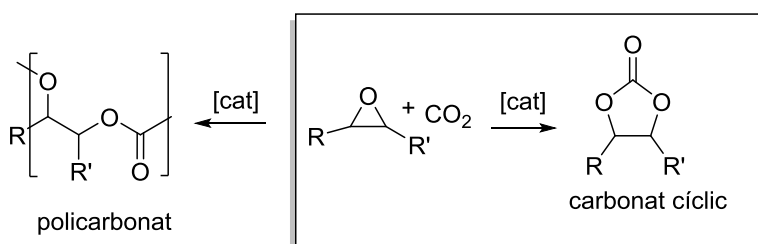
- Estudiar l'activitat catalítica del complex preparat en la reacció de cicloadició d'epòxids i CO_2 .

3. Fonaments

3.1 Cicloadició de CO₂ i epòxids

En aquest treball s'estudia la reacció de cicloadició de diòxid de carboni i epòxids per donar carbonats cíclics (Esquema 1). Les aplicacions d'aquests productes són diverses, majoritàriament en la formació de polímers. Si reaccionen amb diamines, s'obtenen poliuretans termoplàstics, mentre que si reaccionen amb amines multifuncionals s'obtenen poliuretans entrecreuats. Una altra aplicació inclou la immobilització d'enzims i la coordinació d'ions liti en polímers sòlids de les bateries. També es poden fer servir com a monòmers per a la síntesi de policarbonats i dissolvents per a les indústries. Els carbonats també poden ser intermedis interessants amb aplicacions de síntesi de biopolímer i fàrmacs¹⁰.

Per a que es doni aquesta reacció, es necessita un catalitzador i, sovint, un co-catalitzador, que normalment és un nucleòfil. S'han emprat com a co-catalitzadors, halurs i, sals d'amoni quaternari. En aquesta reacció també es pot formar el polímer si bé el producte cíclic és el més estable termodinàmicament.



Esquema 1. Cicloadició i polimerització de CO₂ i epòxids

3.2 Catalitzadors per la cicloadició d'epòxids i CO₂

Alguns dels complexos més significatius per a la síntesi de carbonats cíclics es descriuen en els apartats següents. S'ha de dir que en aquesta introducció només es fa esment dels catalitzadors descrits a la bibliografia per aquests tipus de reacció relacionats amb els que s'empren en aquest projecte.

3.2.1 Complexos de M-salen¹¹

Els complexos amb lligands tipus salen Figura 2 són molt fàcils de preparar i tenen un gran potencial per a aplicacions comercials. Una de les seves avantatges es que es pot modular la seva reactivitat, modificant la seva estructura. També donen la possibilitat

d'incloure directament un co-catalitzador nucleòfil a la seva estructura. Una altra modificació de la reactivitat es pot aconseguir variant el centre metàl·lic o formant espècies polinuclears mono- i multinuclear.

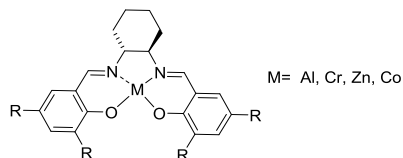


Figura 2. Complexes de M-salen

Inicialment es van investigar els complexos Cr-salen i Co-salen, que són molt actius en la formació dels policarbonats, en condicions suaus, tot i que necessitaven un co-catalitzador per ser actius. Com que aquests metalls són tòxics, el grup de North van substituir-los per Al i Zn. En el cas dels complexos de Al-salen, catalíticament són actius a temperatura ambient i a pressió atmosfèrica per la formació dels carbonats cíclics. Quan hi ha Zn com a metall, hi ha una alta activitat, però si té grups R molt voluminosos en posicions orto- hi ha una dimerització no desitjada que desactiva aquest complex¹¹.

3.2.2 Complexos de Fe

Els complexos de Fe(III) són actius i molt selectius en condicions suaus, malgrat que sempre depenen de l'addició d'un nucleòfil (co-catalitzadors). La diferència amb els complexos de M-salen és que els catalitzadors de Fe només requereixen un equivalent de co-catalitzador per aconseguir una formació quantitativa del carbonat cíclic. Un exemple és el complex dinuclear descrit per Williams Figura 3.

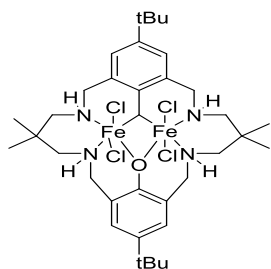


Figura 3. Complex de Fe(II) i Fe(III)

Un altre exemple de complex de Fe(III) és el representat a la Figura 4. Aquest complex conté lligands S-donadors amb menys capacitat donadora que fa que augmenti l'acidesa de Lewis en els centres metàl·lics en comparació dels lligands que contenen N i O, de

manera que aquests enllaços S-Fe faciliten la coordinació de l'epòxid amb el metall, afavorint la formació de carbonats cíclics¹¹.

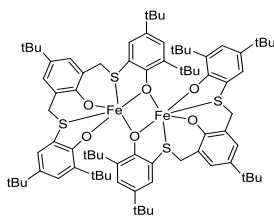


Figura 4. Complex de Fe (III) amb enllaços de S

El complex de Fe(II) amb un lligand tetradentat N-donador preparat per Dengler et al. (2011) que es mostra a la Figura 5, és actiu optimitzant les condicions de reacció i té una bona estabilitat sense la necessitat d'utilitzar d'altres temperatures, ja que la pròpia reacció és exotèrmica. A més és fàcil de preparar i no necessita utilitzar co-catalitzador, així es millora la reacció des del punt de vista econòmic i ecològic¹².

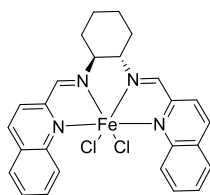


Figura 5. Complex de Fe (II)

3.2.3 Altres complexos eficients per formar carbonats cíclics

Entre els catalitzadors més actius destaca el complex d'alumini amb lligands polipodals amino tris(fenolat) preparat per Kleij (2013) (A, Figura 6). La presència dels àtoms de clor a l'estructura del lligand fa que augmenti el caràcter electròfil del centre metàl·lic que afavoreix la coordinació de l'epòxid. Provat en les mateixes condicions, s'obté millors resultats en aquest catalitzador que no amb un catalitzador bimetal·lic d'Al(III)-salen.

El complex de Co(III) (B, Figura 6) preparat per Ghosh (2013) es va descobrir que tenia una alta activitat. Per millorar l'activitat catalítica d'aquest sistema, també es van introduir grups electroattractors a l'estructura per augmentar l'acidesa de Lewis del centre metàl·lic. Aquest catalitzador mostra una bona activitat, selectivitat en la formació de carbonats cíclics¹¹.

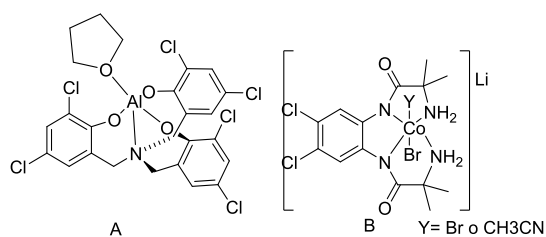


Figura 6. Altres complexos

3.2.4 Complexos M- porfirina

Els complexos M-porfirina (Figura 7) tenen una bona activitat catalítica en aquest tipus de reacció. Aquests complexos tenen la particularitat que poden incorporar diferents metalls a l'interior dels lligands porfirina. A més a més, la rigidesa de la seva estructura permet un control de la disposició espacial dels grups funcionals units. També es caracteritzen perquè tenen una geometria plana que els hi permet coordinar-se amb els epòxids terminals.

En alguns casos és necessari l'addició d'un co-catalitzador perquè així el catalitzador sigui més eficient, més selectiu i tingui millor activitat però, per exemple, en el cas de les porfirines de Mn(III) són actius en absència de co-catalitzador.

S'intenta evitar els metalls tòxics, per aquest motiu, s'utilitzen centres metàl·lics com Al, Mg, Fe i Zn¹¹.

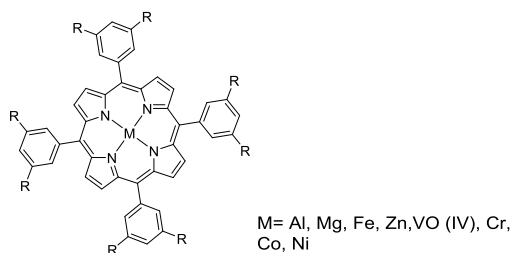
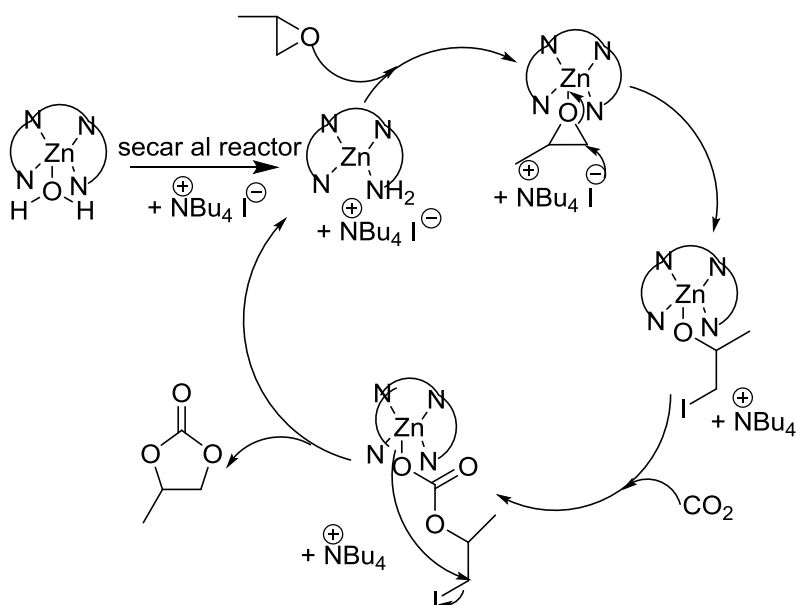


Figura 7. Complex M-porfirina

3.2.4.1 Mecanisme¹³

El mecanisme proposat a la bibliografia per a la cicloadició de CO₂ a epòxids amb catalitzadors de Zn-porfirina es mostra a la Esquema 2.



Esquema 2. Mecanisme de la cicloadició d'epòxids i CO_2 amb un complex Zn-porfirina

La primera etapa de la formació del carbonat cíclic implica l'activació de l'epòxid per coordinació al centre metàl·lic. En la següent etapa, es produeix l'obertura de l'anell de l'epòxid mitjançant l'atac nucleòfil de l'ió halur del iodur tetrabutilamoni TBAI (co-catalitzador) i es forma l'espècie metall-alcòxid. Aquest enllaç metall-alcòxid es sap que reacciona fàcilment amb el CO_2 per formar una espècie metall-alkil-carbonat. Aquest intermediari pot formar un monòmer cíclic per via intramolecular i alliberació del grup sortint o pot formar un policarbonat a través d'alternatives insercions de l'epòxid i el diòxid de carboni. Si s'afavoreix el tancament de cicle es poden formar selectivament els carbonats cíclics.

4. Part Experimental

4.1 Equipaments i materials

Els dissolvents etanol i propanol secs s'han preparat per destil·lació sota nitrogen amb Mg i I₂.¹⁴. La resta de dissolvents s'han secat mitjançant un sistema equip purificador MBRAUN.

L'aparell de RMN que s'ha fet servir és un Varian Gemini 400 MHz (¹H) emprant com a referència de tots els espectres fets (¹H, ¹³C, COSY 2D, HMQCAD, HSQCAD) amb el corresponent dissolvent DMSO-*d*₆ (¹H a 2.5-4 ppm), CDCl₃ (¹H a 7,26 ppm) i CD₂Cl₂ (¹H a 5.5 ppm i ¹³C a 55 ppm). Els espectres d'IR s'han realitzat mitjançant ATR en un rang de 600-4000 cm⁻¹, s'han enregistrat en un 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 microscopi focal de Leica DM 2500, excitat amb un làser de Ar⁺ a 785 nm amb 4mW enfocat utilitzant un objectiu a x50 i l'espectre recollit amb un enreixat de ranura 2400 mm⁻¹ i amb la precisió d'1cm⁻¹. Totes les dades registrades s'han tractat utilitzant el software WIRE.

Per fer l'espectre de masses s'ha utilitzat un ESI-MS en un instrument Micromass Quatro LC, utilitzant el nitrogen com a gas per assecar i nebulitzar.

La conductivitat s'ha mesurat amb un conductímetre Crison GLP equipat amb una cel·la de conductivitat de Pt (solució amb CH₂Cl₂, concentració de 6.37·10⁻³ M).

L'espectre d'UV-visible s'ha realitzat amb un espectrofotòmetre VWR UV-3100 PC en un rang de 200-600 nm (solució amb CH₂Cl₂, concentració de 6.37·10⁻³ M).

Les reaccions catalítiques s'han realitzat en un reactor d'acer inoxidable SS316 Berghof de 100 ml amb manta calefactora, agitadora i controlador de temperatura Berghof. Aquest reactor arriba a una temperatura màxima de 230°C, una pressió màxima de 160 bars i un volum màxim del 90% del volum total.

4.2 Síntesi de la 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid^{15,16}

En un matràs de dues boques es dissol diòxid de seleni (3.39g, 30.55 mmol, 2.12 eq) en dioxà (75 ml) i aigua (2 ml) i s'escalfa a reflux. En un altre matràs es prepara una dissolució de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (3g, 14.41 mmol) en dioxà (60 ml) i s'addiciona gota a gota a la primera dissolució durant 30 min amb l'ajuda d'un embut d'addició. La solució final s'escalfa sota reflux durant 2 hores i s'observa un canvi a color vermell/marró. El seleni metàl·lic que s'ha format es filtra ràpidament en calent, el

filtrat es deixa refredar a temperatura ambient i es deixa tota la nit al congelador perquè precipiti millor. El precipitat es filtra i renta amb dioxà, Et₂O i s'asseca al dessecador sota el buit. S'obté un sòlid taronja (rendiment: 0.38 g, 11%).

¹H RMN (400 MHz, ppm, DMSO-*d*₆) δ: 8.29 (s, 2H), 8.31 (d, 2H, *J* = 8 Hz), 8.79 (dd, 2H, *J* = 8 Hz), 10.34 (d, 2H, 2 x CHO) ppm.

4.3 Síntesi de la 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)¹⁷

En un matràs de tres boques sota atmosfera inert de nitrogen es dissol 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid (0.19g, 0.80 mmol) en etanol sec (30 ml) junt amb unes gotes d'àcid acètic glacial i s'escalfa sota reflux. En un altre matràs es dissol 2,6-diisopropilanilina (2.28g, 12.86 mmol, 8eq) en etanol sec (30 ml) i, aquesta solució s'addiciona gota a gota en un període de 30 min amb agitació a la solució del dialdehid, sempre sota atmosfera de nitrogen. Un cop finalitzada l'addició, es manté a reflux durant 5 hores i la solució es torna taronja. La solució final es deixa refredar a temperatura ambient. S'evapora fins a la meitat del volum al buit i es deixa tota la nit al congelador per a que cristal·litzi amb l'etanol. El precipitat format es filtra i neteja en etanol sec fred i s'asseca al dessecador al buit. S'obté un sòlid groc verdós (rendiment: 0.32 g, 72%).

¹H RMN (400 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ: 1.2 (d, 24H, *J* = 4 Hz), 3.06 (m, 4H), 7.13-7.22 (m, 6H), 8.02 (s, 2H), 8.49 (d, 2H, *J* = 8 Hz), 8.68 (s, 2H), 8.72 (d, 2H, *J* = 8 Hz) ppm.

¹³C RMN (126 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ: 23.1 (CH₃), 27.7 (CH₂), 199.9 (CH), 123.0 (CH), 124.4 (CH), 127.8 (CH), 136.5 (CH), 163.9 (CH-N) ppm.

IR(cm⁻¹) (ATR): 2960 (f), 2925 (d), 2871(d), 1636 (f, imina) 1616 (d, imina), 1500 (m, fenantrolina), 1457 (m, fenantrolina), 1583 (m), 1550 (m).

4.4 Síntesi del 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)diclorozinc(II)¹⁸

En un schlenk sota atmosfera inert de nitrogen es dissol ZnCl₂ (0.07g, 0.51 mmol) en propanol sec (17 ml) i s'escalfa a reflux. Quan el ZnCl₂ està totalment dissolt, s'afegeix 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina) (0.13 g, 0.23 mmol). S'observa que es forma un precipitat groc, es deixa sota reflux durant 18h . Es deixa refredar la solució a temperatura ambient, després el precipitat es filtra i renta amb hexà sec i s'asseca al dessecador al buit. S'obté un sòlid groc (rendiment: 0.03 g, 60%).

Aquest producte és soluble en acetona, THF, CH₂Cl₂, cloroform.

^1H RMN (400 MHz, ppm, CD_2Cl_2) δ : 1.38 (d, 24H, $J = 4$ Hz), 3.39 (m, 4H), 7.18-7.24 (m, 6H), 8.39 (s, 2H), 8.63 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.79 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.99 (s, 2H), ppm.

^{13}C RMN (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23.8 (CH_3), 27.9 (CH_2), 123.3 (CH), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 128.0 (CH), 140.4 (CH), 159.4 (CH-N) ppm.

IR(cm^{-1}) (ATR): 2961 (f), 2921 (d), 2862 (d), 1639 (m, imina) 1620 (m, imina), 1506 (f, fenantrolina), 1462 (f, fenantrolina), 1587 (m), 1566 (d).

ESIMS (m/z) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): obtingut $m/z = 555.3478$; calculat per (L+1H) $m/z = 555.3788$, obtingut $m/z = 577.3302$; calculat per (L+Na) $m/z = 577.3788$, obtingut 691.2124; calculat per (M+3H) $m/z = 691.2313$, obtingut $m/z = 713.1949$; calculat per (M+2H+Na) $m/z = 713.2313$, obtingut $m/z = 1109.6891$; calculat per (L+L+1H) $m/z = 1109.7576$, obtingut $m/z = 1131.6711$; calculat per (2L+ Na) $m/z = 1131.7576$.

Conductivitat: $0.23 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ a $T=23.5^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2 , $6.37\cdot 10^{-3} \text{ M}$).

UV-visible (CH_2Cl_2 , $6.37\cdot 10^{-3} \text{ M}$) absorbeix de 200-400 nm.

4.5 Reaccions de cicloadició de CO_2 i d'epòxids¹⁹

Abans de realitzar la reacció s'ha mantingut el reactor a 110°C sota buit durant 2 hores per eliminar l'aigua.

La reacció estàndard es va fer a les següents condicions: 3 ml de 1,2-epoxihexà, .1 mol% de catalitzador sintetitzat i 0.1 mol% de co-catalitzador, en aquest cas TBAB (bromur de tetrabutil amoni), durant 20 h, a 80°C i a 30 bars de pressió de CO_2 .

Primerament, es prepara la solució que s'ha d'injectar en el reactor. En un schlenk s'afegeix 0.1 mol% de catalitzador (17mg, 0.025 mmol), 0.1 mol% co-catalitzador (7.99 mg, 0.025 mmol) i 100 μl de mesitilè com a patró intern i es purga tres vegades amb cicles de buit-nitrogen, seguidament s'afegeix els 3 ml de 1,2-epoxihexà. Aquesta suspensió s'injecta al reactor que es trobava al buit. Després es pressuritza amb CO_2 (30 bars) a 80°C . Després de 20 hores es refreda el reactor a temperatura ambient amb una mescla de NaCl i gel i es depressuritza lentament.

La conversió es calcula per RMN de ^1H en CDCl_3 prenent una alíquota del cru de reacció. Un exemple de càlcul de conversió es troba a la Figura 19.

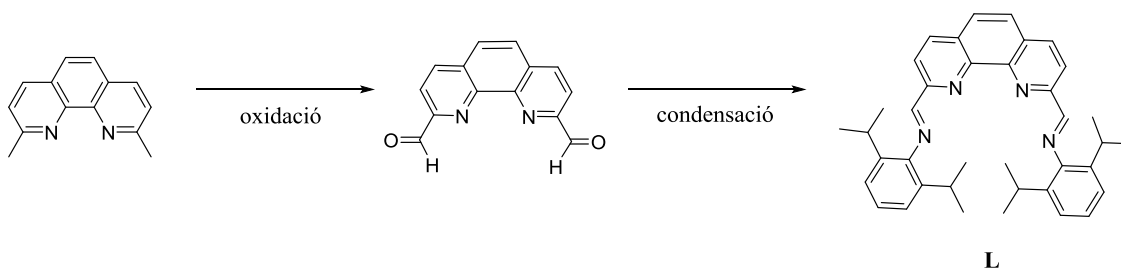
^1H RMN del carbonat cíclic (400 MHz, ppm, CDCl_3) δ : 4.04 (q, 1H, $J = 8$ Hz), 4.50 (q, 1H, $J = 8$ Hz), 4.67 (m, 1H) ppm.

4.6 Reciclatge del catalitzador

Es pren la suspensió final de la reacció catalítica i es centrifuga durant 5 min, el catalitzador s'ha dipositat. Mitjançant una pipeta es separa la solució i el sòlid que queda es renta amb etanol (catalitzador no és soluble) varies vegades per eliminar el co-catalitzador, l'epòxid no reaccionat i el carbonat cíclic format. Es posa a un schlenck i s'aseca al buit. (rendiment: 60%) i es torna a emprar en un segon cicle afegint les quantitats proporcionals d'epòxid, TBAB i mesitilè.

5. Resultats i Discussions

La síntesi del lligand **L** s'ha realitzat a partir de la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina en dues etapes (Esquema 3) seguint el procediment descrit a la bibliografia^{15,16,17}. La primera etapa consisteix en una oxidació de la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina al dialdehid, 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid. La segona etapa és una condensació del dialdehid amb la 2,5-diisopropilanilina per donar lloc a la formació d'**L**.

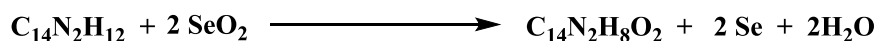
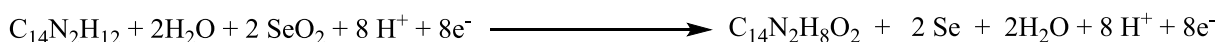
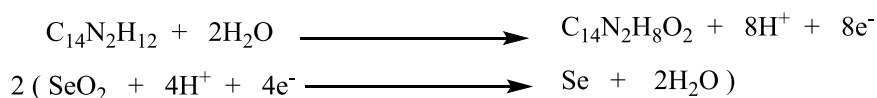
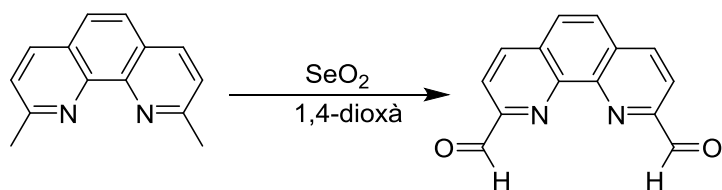


Esquema 3. Síntesi del **L** mitjançant dues etapes

5.1 Síntesi i caracterització de la 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid

En la primera etapa per la síntesi d'**L** es parteix de la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina que per oxidació amb diòxid de seleni en dioxà com a dissolvent, produeix 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid (Esquema 4), segons el procediment descrit per Lewis et al.¹⁵ i Laventine¹⁶.

En aquesta reacció redox (Esquema 4) la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina s'oxida a 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid i el diòxid de seleni es redueix per donar Se metàl·lic. A més, es pot veure que es necessita dos equivalents de diòxid de seleni per cada 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina a oxidar.



Esquema 4. Formació d'1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid

Caracterització de 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid mitjançant espectroscòpia de RMN de ^1H

La Figura 8 mostra la regió de δ 7.8-11 ppm de l'espectre ^1H RMN del 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid. El senyal a δ 10.34 ppm correspon a l'hidrogen de l'aldehid. Els senyals doblet a δ 8.79 i δ 8.31 ($J = 8$ Hz) s'assignen als hidrogens H_3 i H_4 de la fenantrolina que s'acoblen entre ells. El H_5 de la fenantrolina apareix a l'espectre com un singlet a δ 8.29 ppm.

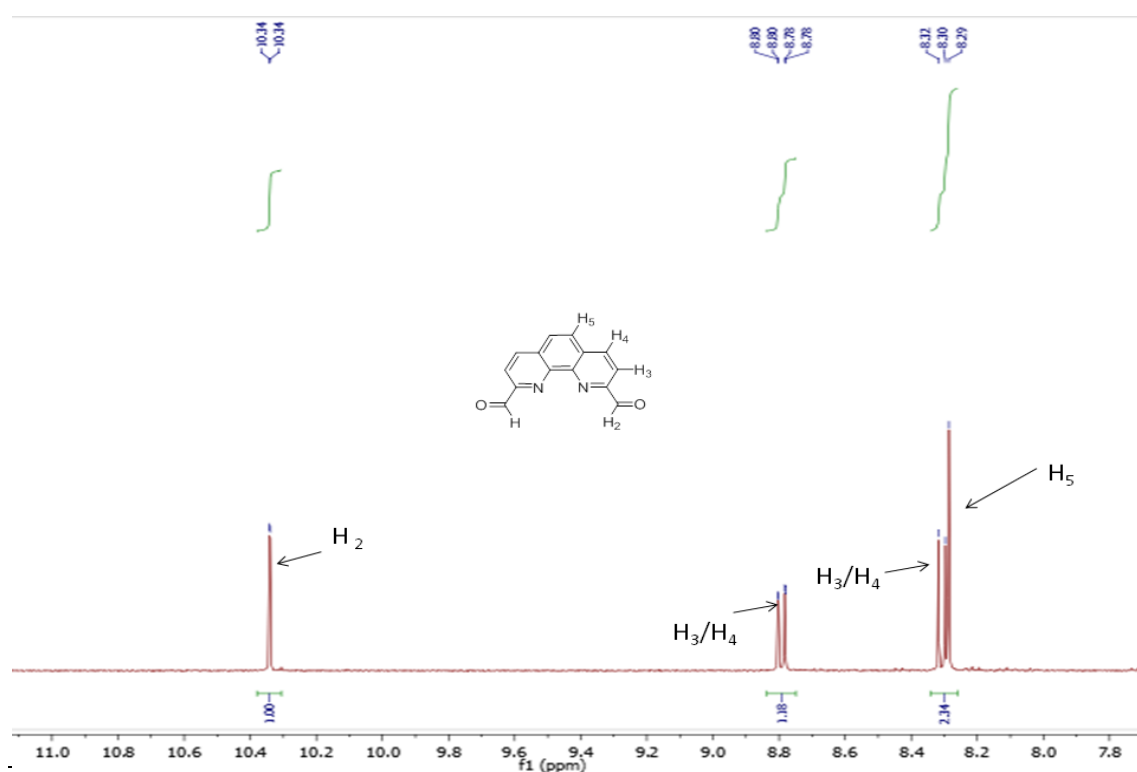
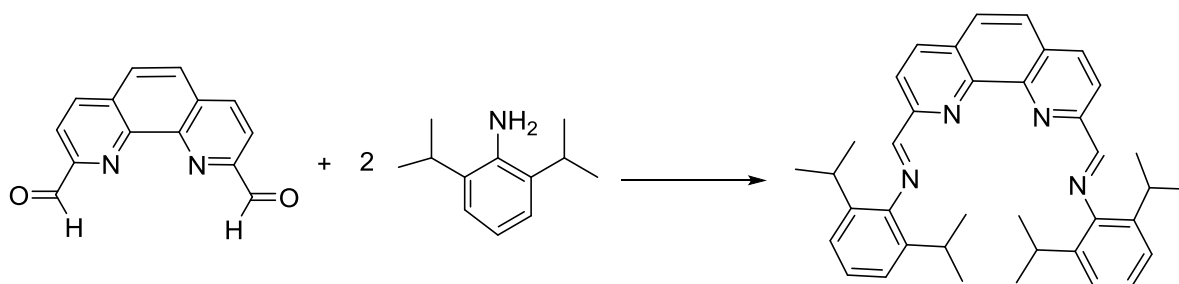


Figura 8. Espectre de ^1H RMN del 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid amb DMSO

5.2 Síntesi i caracterització de la 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)

A la segona etapa per la síntesi de **L** es parteix del 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid per condensació amb 2,6-diisopropilanilina Esquema 5, segons el procediment descrit per Wang et al.¹⁷ dona lloc a **L**.

En aquesta reacció de condensació (Esquema 5) perquè es produeixi es necessita 2 equivalents de 2,6-diisopropilanilina per cada 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldehid, tot i que a la bibliografia s'afegeix un excés de 2,6-diisopropilanilina per afavorir l'equilibri.



Esquema 5. Formació del **L**

Caracterització de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina) mitjançant espectroscòpia de RMN de ^1H

La Figura 9 mostra de l'espectre de RMN d' ^1H del 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina). El singlet a δ 8.68 ppm correspon a l'hidrogen de la imina. El senyal a δ 8.02 i els doblets a δ 8.49 i δ 8.72 ($J = 8$ Hz) corresponen als hidrogens H_3 , H_4 i H_5 de la fenantrolina. El doblet a δ 1.2 ppm s'assigna als hidrogens H_2'' dels CH_3 -del grup iso-propil, seguit del multiplet a δ 3.06 ppm com els hidrogens H_1'' dels CH-del grup iso-propil. Els H_3'' i H_4'' que apareixen a l'espectre com un multiplet corresponen als hidrogens de l'anilina. L'assignació d'aquests hidrògens s'ha fet en base a experiments de ressonància magnètica nuclear 2D (^{13}C , ^1H - ^1H COSY) que es recullen a l'Annex, (Figura A1 i Figura A2).

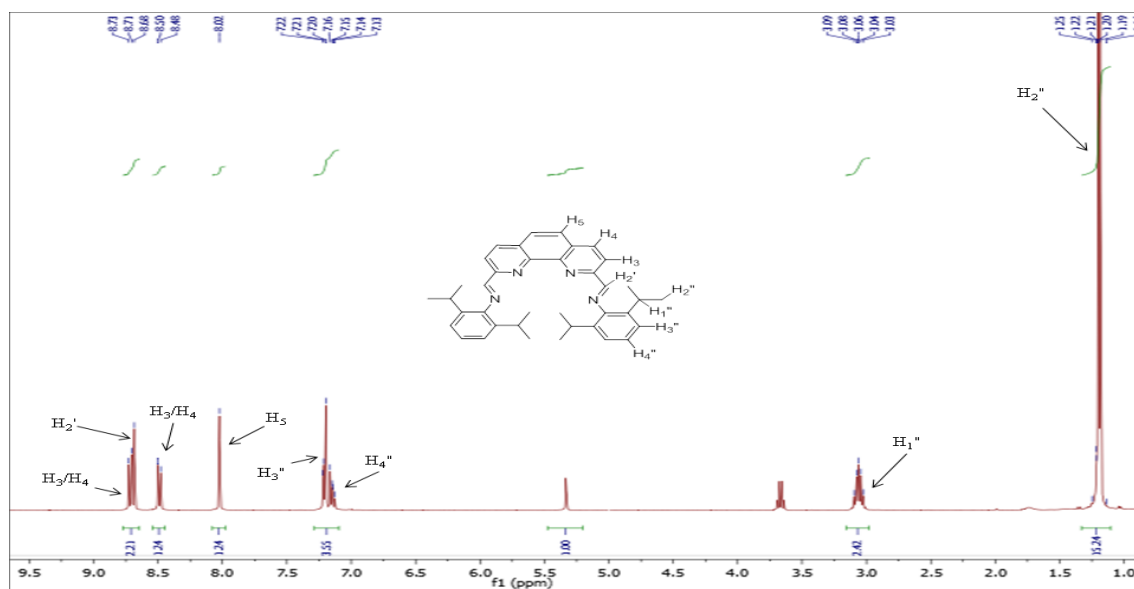
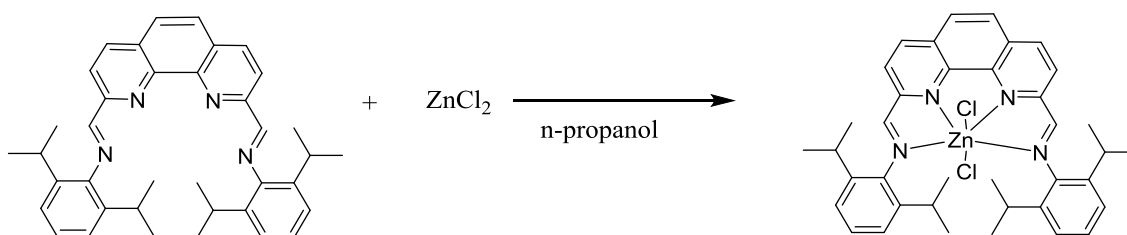


Figura 9. Espectre de ^1H RMN del **L** amb CD_2Cl_2

5.3 Síntesi i caracterització del 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)-dicloro-zinc(II)

La reacció de 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina) sintetitzat en l'etapa anterior i clorur de zinc (II) en n-propanol a reflux dóna lloc a la formació del complex 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina)-dicloro-zinc(II) (**ZnLCl₂**) (Esquema 6) seguint el procediment descrit per Gerry per compostos similars¹⁸.

A més, s'ha de dir que quan s'afegeix el lligand amb la solució del clorur de zinc (II) amb el n-propanol, s'observa la formació d'un precipitant immediatament, tot i així s'ha de deixar a reflux tota la nit perquè es formi del tot el complex d'interès.



Esquema 6. Formació 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinabis-(2,6-diisopropilanilina) dicloro zinc (II)

Aquest complex no està descrit a la bibliografia i s'ha caracteritzat detalladament mitjançant:

Espectre de masses

A l'espectre de masses (ESI-TOF) de **ZnLCl₂** Figura 10 s'observen els pics $m/z = 577.3302$ i que correspon a les masses del $[L+Na]^+$ calculat per $m/z = 577.3788$.

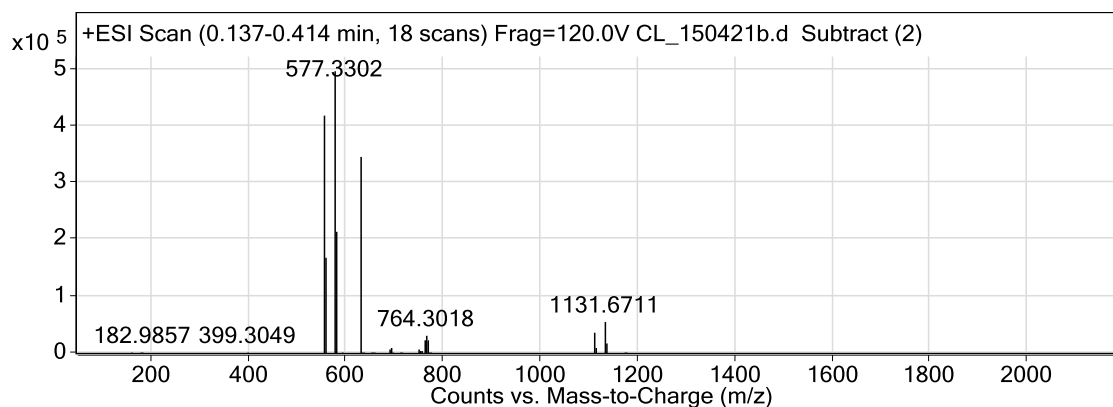


Figura 10. Espectre de masses del **ZnLCl₂**

En la Figura 11 es mostra l'espectre de masses ampliat de l'anterior, en el rang de 685-770 m/z , la senyal més característica és el 691.2124 que és la fragmentació corresponent al complex **ZnLCl₂**, que calculada dóna $m/z = 691.2313$ i es comprova amb l'estructura isotòpica teòrica (B, Figura 11) del complex que tenen la mateixa distribució dels pics. En els altres senyals es pot veure que també tenen la mateixa estructura isotòpica teòrica que el complex, per tant, es pot dir que tenen la molècula del complex més algun altre component.

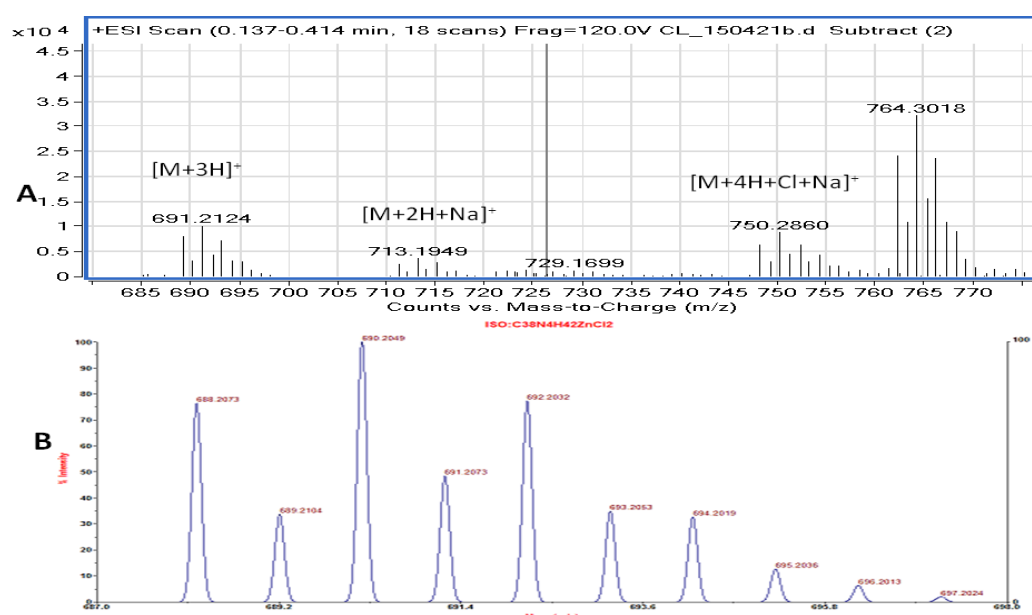


Figura 11. Espectre de masses ampliat en el rang m/z 685-770 A) experimental, B) distribució teòrica del fragment $[M+3H]^+$

Conductivitat

El valor de la conductivitat del complex en CH_2Cl_2 és molt baix ($\Lambda_M = 0.23 \text{ s} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$, $6.37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) confirmant això que es tracta d'una espècie neutra²⁰.

Espectre UV-visible

En la Figura 12 mostra la regió de 1100-200 nm l'espectre de UV-visible del **ZnLCl₂**. La banda assignada entre 200-400 nm correspon a la transferència de càrrega M-L o a transicions del lligand ja que el metall que el compona és un d^{10} i no dóna transicions d-d.

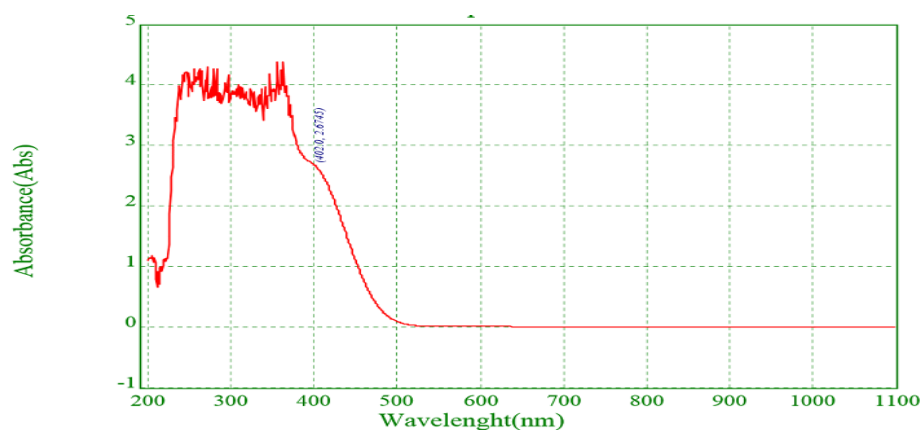


Figura 12. Espectre de UV-visible amb CH_2Cl_2

Espectres vibracionals IR i Raman

Els espectres vibracionals IR (Figura 13) i Raman (Figura 14), confirmen la presència del lligand coordinat pel desplaçament dels senyals corresponents a les bandes de tensió $\text{C}=\text{N}$ (IR) i la presència de bandes de tensió $\text{Zn}-\text{N}$ i $\text{Zn}-\text{Cl}$ (Raman).

Espectre vibracional IR

Segons la Teoria de Grups prediu que hi ha d'haver 2 bandes $\nu(\text{C}=\text{N})$ fenantrolina i 2 bandes $\nu(\text{C}=\text{N})$ imina en els espectres de IR (Annex Taula A1).

La Figura 13 i la Taula 2 mostra els dos espectres d'IR del lligand i el complex i les seves bandes més característiques. S'observa que les bandes es desplacen lleugerament a majors freqüències en el complex (Figura 13 B) i també hi ha una variació de la intensitat de les bandes. Aquest canvi s'atribueix a la coordinació del lligand. Les bandes a 3000 cm^{-1} s'assignen a les tensions $\text{C}-\text{H}$ dels aromàtics, les bandes $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ són els enllaços $\text{C}=\text{N}$ de les imines i $1510\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ són els enllaços de $\text{C}=\text{N}$ de la fenantrolina.

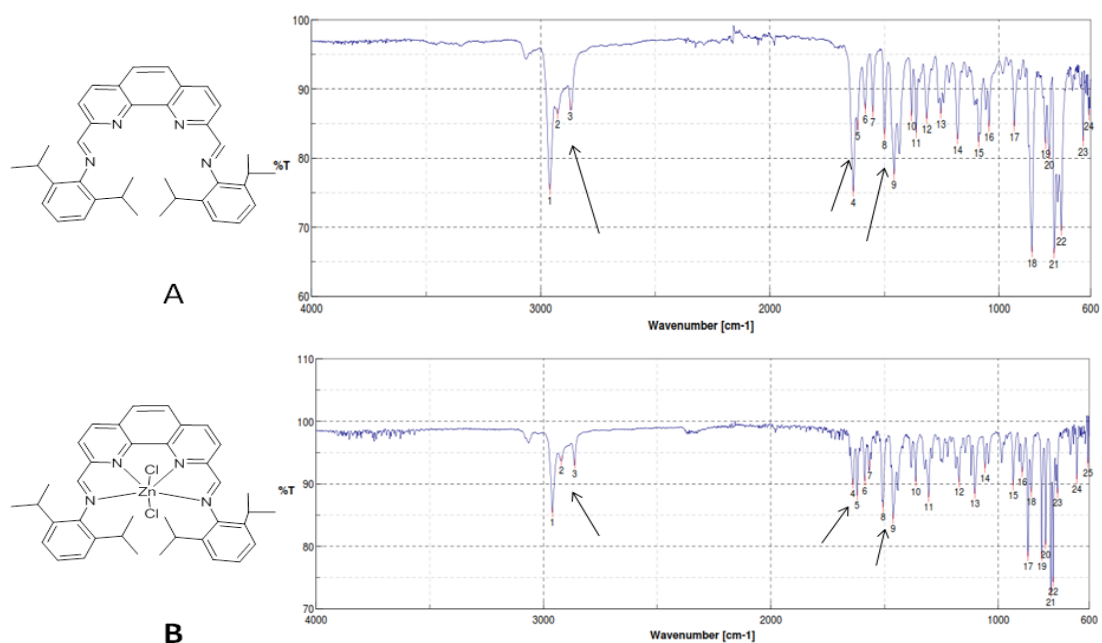


Figura 13. Comparació dels espectres de IR del lligand **L** (A) i el complex amb ATR (B)

Taula 2. Bandes característiques de l'espectre IR

Tipus enllaç	L cm ⁻¹	ZnLCl₂ cm ⁻¹
$\nu(\text{C-H})$ aromàtics	2960	2961
$\nu(\text{C-H})$ aromàtics	2925	2921
$\nu(\text{C-H})$ aromàtics	2871	2862
$\nu(\text{C=N})$ imina	1636	1639
$\nu(\text{C=N})$ imina	1616	1620
$\nu(\text{C=N})$ fenantrolina	1500	1506
$\nu(\text{C=N})$ fenantrolina	1458	1462

Espectre vibracional RAMAN

Segons la Teoria de Grups prediu que hi ha d'haver 2 bandes $\nu(\text{Zn-N})$ de la imina, 2 bandes $\nu(\text{Zn-N})$ de la fenantrolina i 2 bandes $\nu(\text{Zn-Cl})$ (Annex Taula A1).

Es mostra en la Figura 14 l'espectre de Raman del **ZnLCl₂** amb el làser de 785nm. Segons la bibliografia²¹ en la zona de 200-300 cm⁻¹ es troben les bandes de tensió dels enllaços metall-halur, per tant, en aquest cas Zn-Cl, en la zona 550-650 cm⁻¹ es tracta de

les bandes de les tensions metall-N del grup imina, d'aquesta manera s'assigna Zn-N de les imines i per últim en la zona de 350-500 cm^{-1} hi ha les bandes de les tensions metall-N (fenantrolina), per tant són Zn-N (fenantrolina).

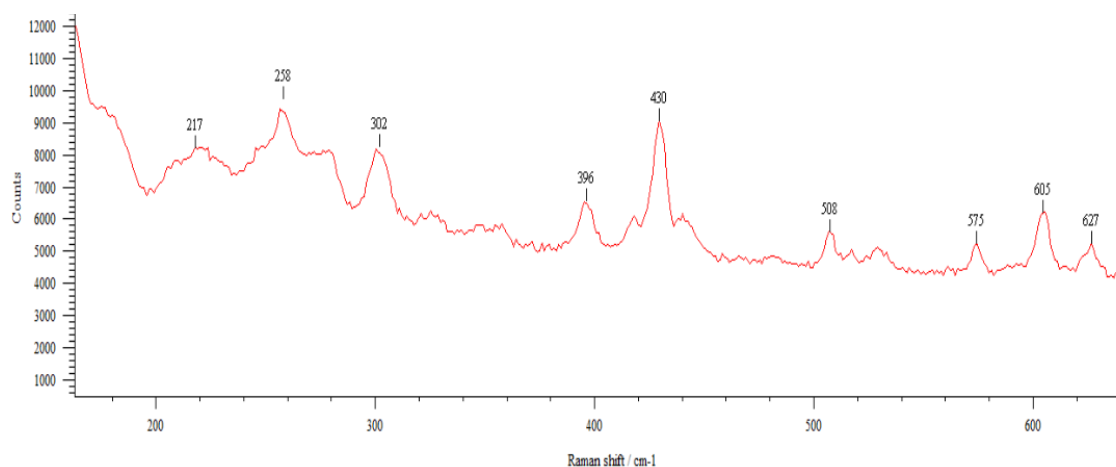


Figura 14. Espectre de RAMAN del **ZnLCl₂** amb el làser de 785 nm

Espectre de RMN ¹H

La Figura 15 mostra la regió de δ 1-9.5 ppm de l'espectre ¹H RMN del **ZnLCl₂**.

El senyal a δ 8.99 ppm correspon a l'hidrogen de la imina. El singlet a δ 8.39 i els doblets a δ 8.63 i δ 8.79 ($J = 8$ Hz) corresponen als hidrogens H₃, H₄ i H₅ de la fenantrolina. El senyal doblet a δ 1.38 ppm s'assigna als hidrogens H₂" dels CH₃- del iso-propil, seguit del multiplet a δ 3.39 ppm com els hidrogens H₁" dels CH- del grup ios-propil. Els H₃" i H₄" que apareixen en l'espectre com un multiplet a δ 7.20 ppm corresponen als hidrogens de l'anilina.

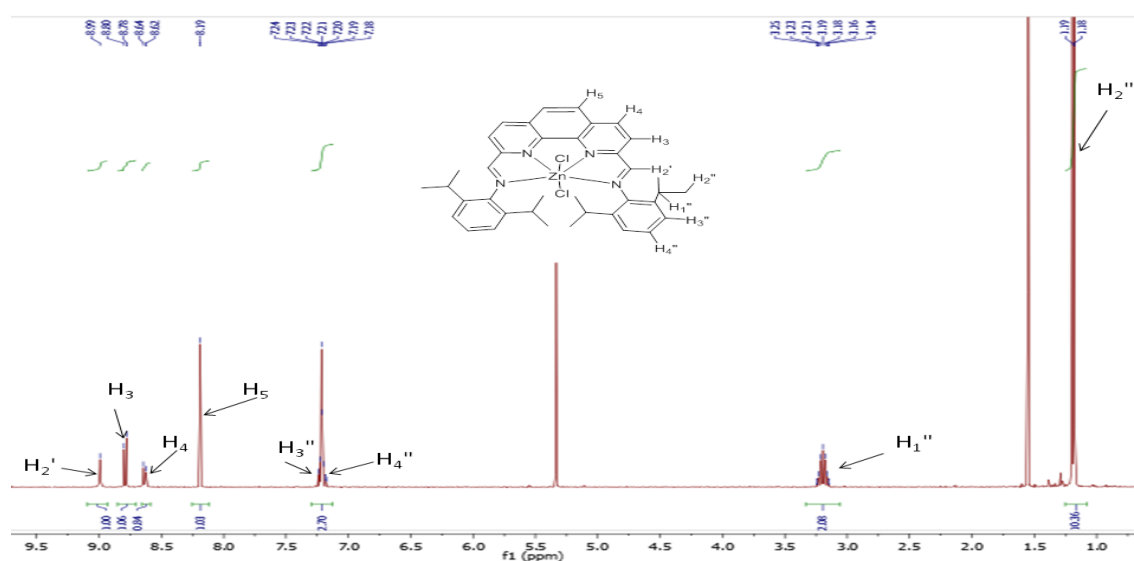


Figura 15. Espectre de ¹H RMN del **ZnLCl₂** amb CD₂Cl₂

La Taula 3 mostra la comparació de desplaçaments químics de RMN de ^1H del **L** i **ZnLCl₂**. Es pot observar que aquest espectre de ^1H és semblant a l'espectre de RMN de ^1H del **L** només que els senyals estan lleugerament desplaçats a camps baixos a causa de la coordinació del lligand.

Taula 3. Comparació dels espectres de RMN ^1H del **L** i el **ZnLCl₂**

Tipus d'Hidrogen	L ppm	ZnLCl ₂ ppm
$\delta(\text{CH}_3\text{-})$ iso-propil	1.2	1.38
$\delta(\text{CH-})$ iso-propil	3.06	3.39
$\delta(\text{CH-})$ anilina	7.13-7.20	7.18-7.24
$\delta(\text{CH-})$ fenantrolina	8.02	8.39
$\delta(\text{CH-})$ fenantrolina	8.49	8.63
$\delta(\text{CH-})$ fenantrolina	8.72	8.79
$\delta(\text{CH=N})$ imina	8.68	8.99

Espectre de RMN ^{13}C

La Figura 16 mostra l'espectre de ^{13}C RMN del **ZnLCl₂**. El senyal a δ 159.4 ppm correspon al carboni de la imina. El senyal a δ 23.8 i 27.9 ppm corresponen als carbonis dels $\text{CH}_3\text{-}$ del grup iso-propil i als carbonis dels CH- del grup iso-propil, successivament. Els carbonis C_3 , C_4 i C_5 que apareixen a δ 140.4, 125.4 i 128.0 ppm corresponen als carbonis de la fenantrolina. Els C_3'' i C_4'' a δ 123.3 i 124.4 ppm són els carbonis de l'anilina.

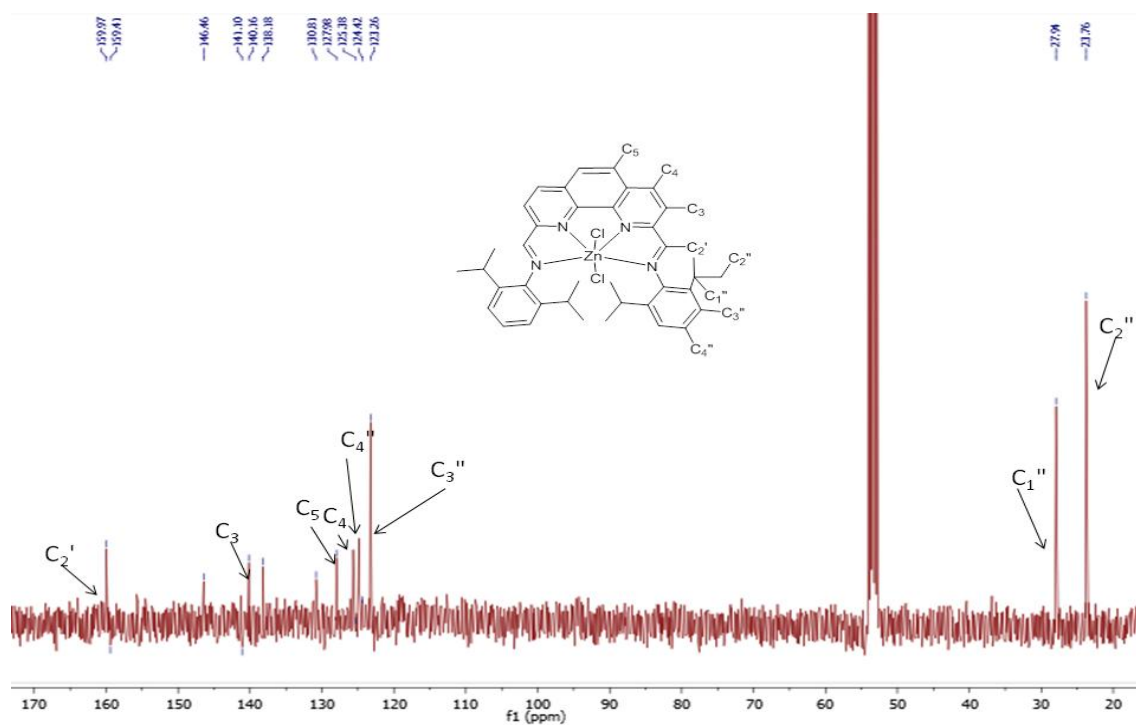


Figura 16. Espectre de ^{13}C RMN del ZnLCl_2 amb CD_2Cl_2

Espectre 2D de RMN ^1H - ^1H COSY

La Figura 17 mostra l'espectre de ^1H - ^1H COSY 2D del ZnLCl_2 , mitjançant el qual s'han pogut assignar els senyals d'RMN ^1H . Així, s'observa que el H_2' que és l'hidrogen de la imina no es correlaciona amb cap altre hidrogen, igual que el cas del H_5 ja que té al seu costat carbonis quaternaris. En canvi, els H_2'' que són els hidrogens dels CH_3 - del grup iso-propil estan correlacionats amb els H_1'' que són els hidrogens del C-H i viceversa. En el cas de H_3 passa exactament el mateix, que es correlaciona amb H_4 i viceversa.

Es de destacar que només s'observa un senyal corresponent al grup imina, la qual cosa apunta a què ambdós grups imina es troben coordinats al metall, actuant, doncs el lligand com a tetradentat. A l' Annex Figura A3, A4 es mostra l'espectre de ^1H - ^{13}C HMQCAD 2D ampliat on s'observa la correlació dels enllaços veïns, que permet diferenciar el H_3 i H_4 i també diferenciar el C_3 i C_4 .

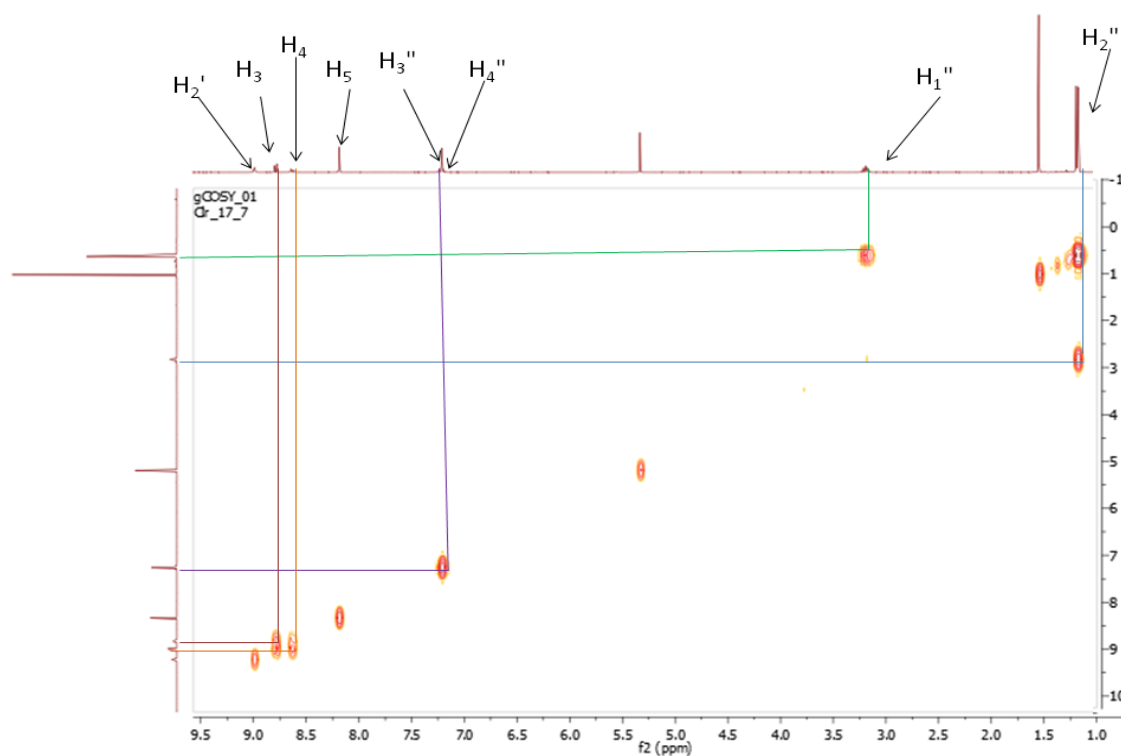


Figura 17. Espectre de COSY 2D RMN del **ZnLCl₂** amb CD₂Cl₂

Espectre de RMN HSQCAD

La Figura 18 mostra l'espectre de ¹H-¹³C HSQCAD 2D del **ZnLCl₂**, on s'observa quin hidrogen correspon a cada carboni. D'aquesta manera, s'han realitzat les assignacions que s'ha fet anteriorment dels espectres de ¹H i ¹³C.

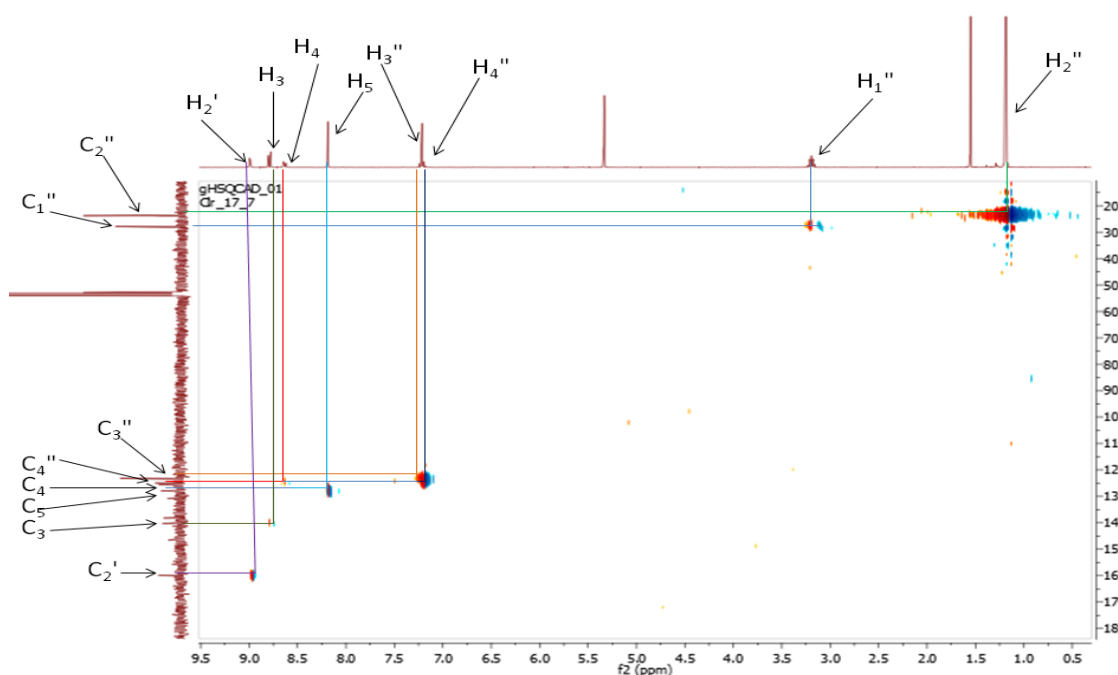
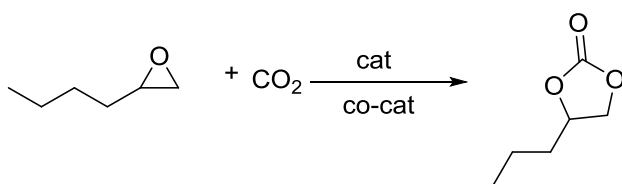


Figura 18. Espectre de HSQCAD 2D del **ZnLCl₂** amb CD₂Cl₂

5.4 Reaccions de cicloadició de CO₂ i d'epòxids

S'ha estudiat l'activitat catalítica del complex **ZnLCl₂** en la reacció del CO₂ amb 1,2-epoxihexà a 30 bars de pressió, 80°C de temperatura i durant 20 h amb una quantitat de 0.1 mol % de catalitzador en presència i 0.1 mol % de co-catalitzador (TBAB) seguint condicions similars descrites a la bibliografia.¹⁹. Per a fer aquestes reaccions s'ha emprat un reactor purgat i mantingut al buit a 110 °C durant dues hores, s'ha injectat la solució catalítica i després s'ha pressuritzat amb CO₂. L'anàlisi del cru final de reacció per RMN de ¹H mostra (Figura 19) que es produeix la reacció de cicloadició per formar el corresponent Esquema 7 carbonat cíclic d'interès, descrit per Adolph et al.¹⁹. Les reaccions s'han repetit dues vegades donant resultats coherents.



Esquema 7. Formació del carbonat cíclic

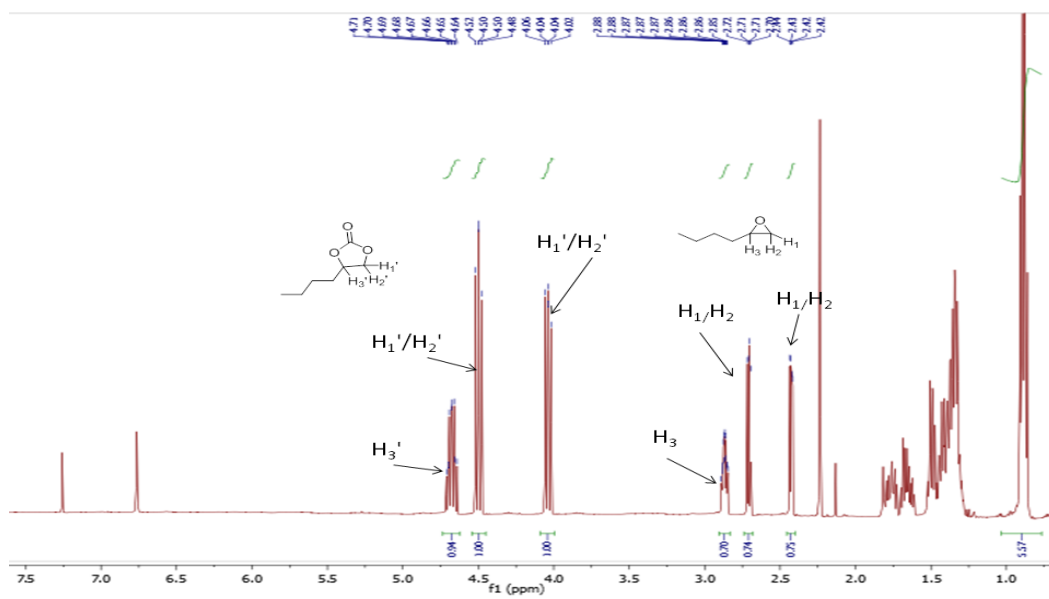


Figura 19. Espectre de ¹H RMN per fer el càlcul de la conversió

El complex **ZnLCl₂** sense co-catalitzador és molt poc actiu a la reacció entre el 1,2-epoxihexà i el CO₂ (entrada 1, Taula 4). Si utilitzem TBAB com a catalitzador s'obté una conversió del 57% (entrada 2, Taula 4). Si s'utilitza la combinació de **ZnLCl₂**/TBAB (1:1) la conversió augmenta al 77 %, augmentant un 20 % la conversió

que s'obté emprant només el co-catalitzador. En tots els casos només s'observa producte cíclic mitjançant RMN de ^1H .

Taula 4. Cicloadició del 1,2-epoxihexà amb CO_2 utilitzant ZnLCl_2 i TBAB (co-cat)

Entrada ^a	cat/co-cat (mol%)	conversió (%) ^b	Rendiment (%) ^c	TOF (h^{-1})
1	0.1/-	9	10	4
2	-/0.1	57	58	-
3	0.1/0.1	77	80	40

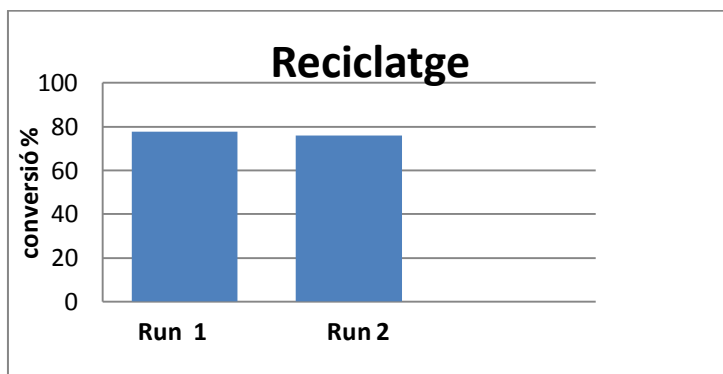
^a Condicions de reacció: 3ml 1,2-epoxihexà, 0.1 mol% cot, 0.1 mol % co-cat, 30 bars, 80°C , 20 h

^b Determinat per RMN ^1H

^c Determinat amb 100 μl de mesitilè com a patró intern

És de destacar que aquestes reaccions catalítiques es van realitzar sense afegir dissolvent i que el propi epòxid líquid actua com a medi de reacció. Es va observar que el complex no era soluble en el medi de reacció però que tanmateix la conversió obtinguda és alta. En acabar la reacció es va recuperar la suspensió amb el mateix aspecte inicial per la qual cosa es va procedir a separar el catalitzador per a estudiar la possibilitat de reciclar-lo. La separació es va fer per centrifugació i es va rentar el complex amb EtOH per eliminar el TBAB, l'epòxid, carbonat i el patró intern. L'RMN de ^1H del complex reciclat va confirmar que el catalitzador era estable (Annex, Figura A6).

En el gràfic 1 mostra la conversió que es va obtenir després de fer un reciclatge del catalitzador. S'observa que en el primer cicle amb el catalitzador pur s'obté una conversió del 77%, mentre que en el segon cicle amb el catalitzador reciclat té una conversió del 76%. Per tant, aquest catalitzador no perd la seva activitat catalítica després de fer un cicle catalític.



Gràfic 1. Reciclatge del catalitzador

6. Conclusions

We have synthesized a new zinc(II) complex based on a 2,9-bis(imino)-1,10-phenanthronyl ligand. This complex was characterized by NMR spectra, IR and RAMAN spectra, MS-ESI spectra, conductivity and UV-visible spectra as $[\text{ZnLCl}_2]$ hexacoordinated complex with a tetradentate N_4 -donor ligand.

This complex was tested towards the coupling reaction involving epoxides and carbon dioxide in the presence of TBAB. The screening showed that this catalytic system works efficiently (74 % conversion in 20h at 0.1 mol % catalyst loading), using 1,2-epoxihexane leading selectively to the cyclic carbonate. The catalyst is stable and could be recovered maintaining the conversion in a second run.

Therefore, this inexpensive, easy-to-handle, stable and recyclable catalysts gave promising results in the formation of organic carbonates. The future work is expected to be followed changing the conditions for the catalysis or synthesizing a new complex to improve the results.

7. Bibliografia

-
- ¹ *Green chemistry: theory and practice*, P. Anastas; J.C. Warner, **1962**.
- ² *Homogeneous Catalysis*; van Leeuwen, P.W.N.M.; Kluwer Academic Publishers: Holanda, **2004**, 1-10.
- ³ *Inorganic and Bio-inorganic Chemistry: Homogeneous and heterogeneous catalysis*, I. Bertini; J. J. Zúñiga-Pedro, **2009**, Vol 2, 50-60.
- ⁴ *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications*, G. Duca, **2012**, 1-10.
- ⁵ *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde*, P. Cabildo; P. Cornago; C. Escolástico; S. Santos; A. Farrán; M. Pérez; D. Sanz, **2006**, 150-152.
- ⁶ Perathoner S.; Centi G., *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1274-1282.
- ⁷ Styring, P.; Armstrong, K., *chimica oggi/Chemistry Today*, **2011**, 29, 6.
- ⁸ Mikkelsen, M.; Jørgensen M.; Krebs, F., *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 43-81.
- ⁹ Yang, Na; Wang, R.; *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 1-9.
- ¹⁰ Webster, C., *Progress in Organic Coatings*, **2003**, 47, 77-86.
- ¹¹ Martín, C.; Fiorani, G.; Kleij, A.W., *ACS Catal.* **2015**, 1353-1370.
- ¹² Dengler, J.; Lehenmeier, M.; Klaus, S.; Anderson, C.; Herdtweck, E.; Rieger, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 336-343.
- ¹³ Adolph, M.; Zevaco, T.; Altesleben, C.; Staudt, S.; Dinjus, E., *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2015**, 104-110.
- ¹⁴ -Armarego, C. L.; *Purification of laboratory Chemicals*; Australis, Canberra: Butterworth Heinemann, **2002**.
- ¹⁵ Lewis, F.W.; Harwood, L.; Hudson, M.; Drew, M.; Desreux, J.; Vidick, G. ; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T.; Simonin, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13093-13102.
- ¹⁶ Laventine, D. M.; Afsar, A.; Hudson, M.; Harwood, L., *Heterocycles*. **2012**, 86, 1419-1429.
- ¹⁷ Wang, L.; Sun, W.; Han, L.; Yang, H.; Hu, Y.; Jin, X., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 658, 62.
- ¹⁸ Gerry.A. *Dalton Trans.*, **2009**, 185-196.

-
- ¹⁹ Adolph, M., Zevaco, T.; Altesleben, C.; Staudt, S.; Dinjus, E., *J. Mol. Cat. A: Chemical* **400**. **2015**, 104-110.
- ²⁰ Sacconi, L.; Sabatini, A.; Gans, P., *Inorg.Chem.* , **1964**, 3, 1772.
- ²¹ *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compunds*, N. Nakamoto, John Wiley & Sons, Inc. **1997**.

Annexes

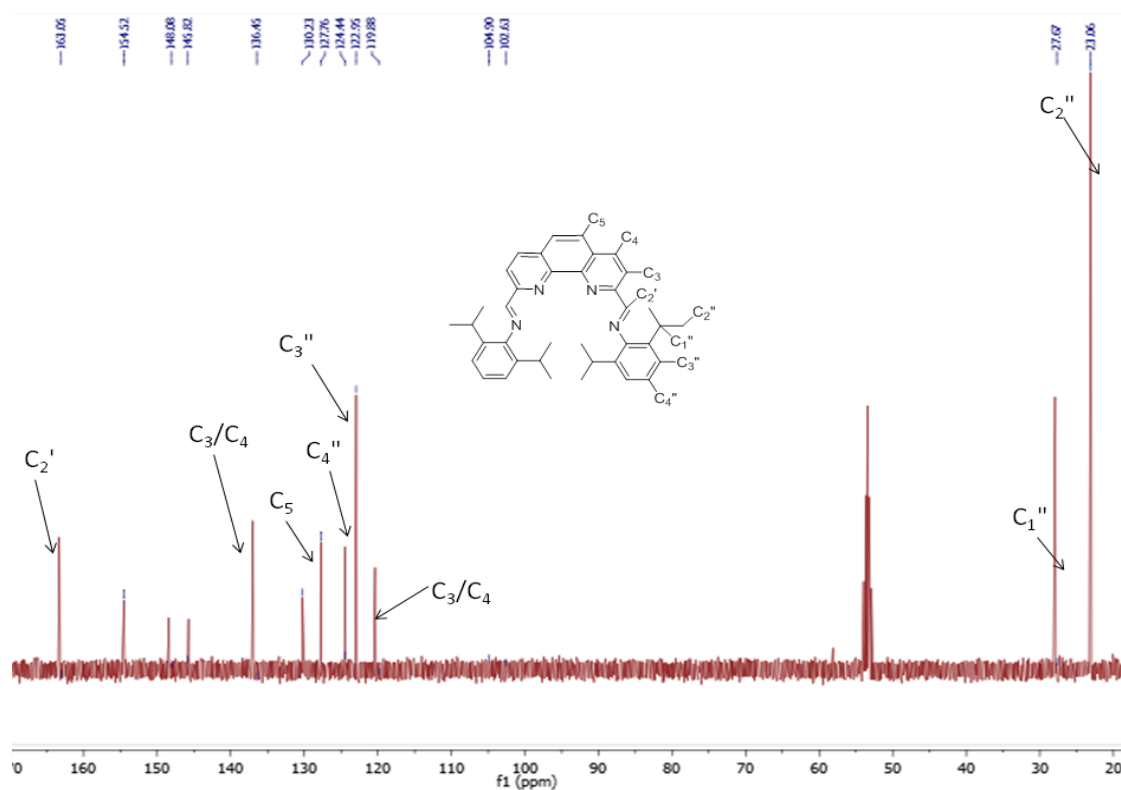


Figura A1. Espectre de RMN ^{13}C del **L** amb CD_2Cl_2

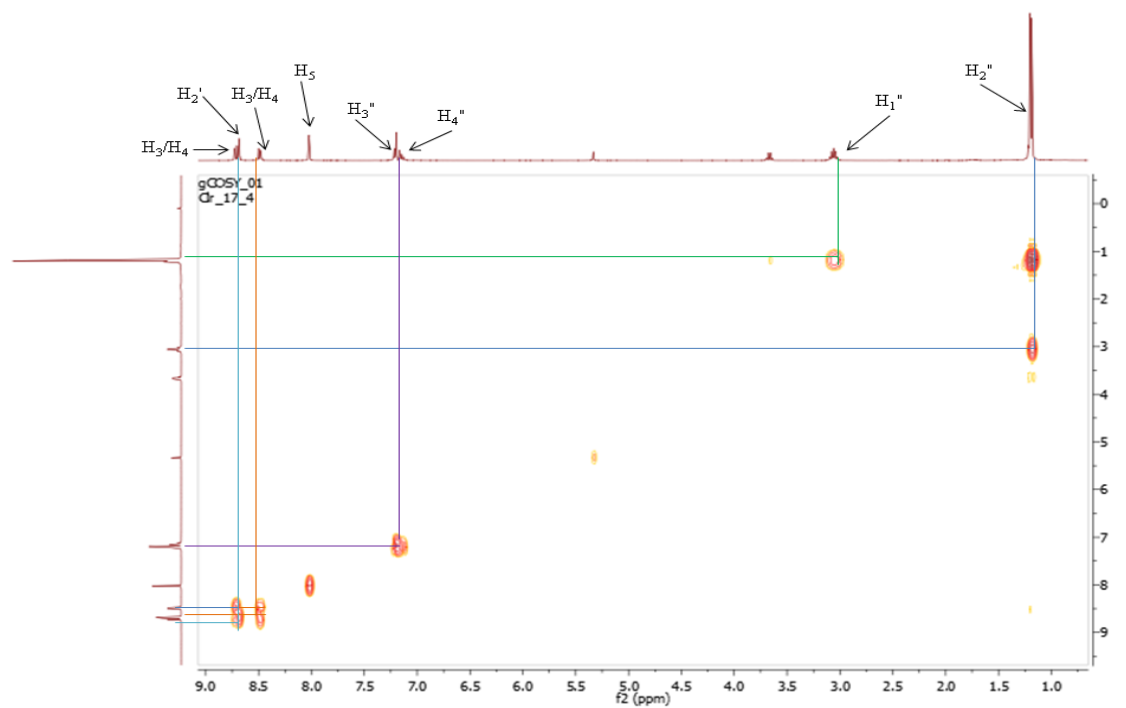


Figura A2. Espectre de RMN COSY 2D del **L** amb CD_2Cl_2

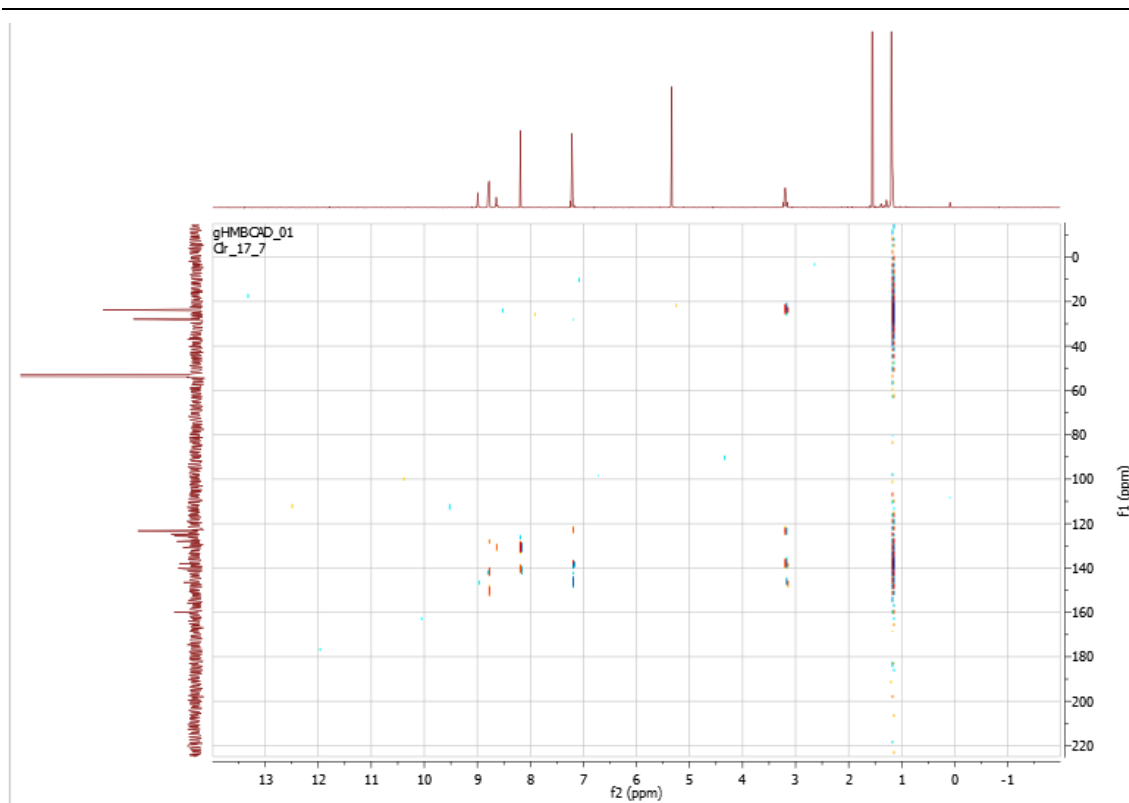


Figura A3. Espectre de RMN HMBCAD 2D del ZnLCl_2 amb CD_2Cl_2

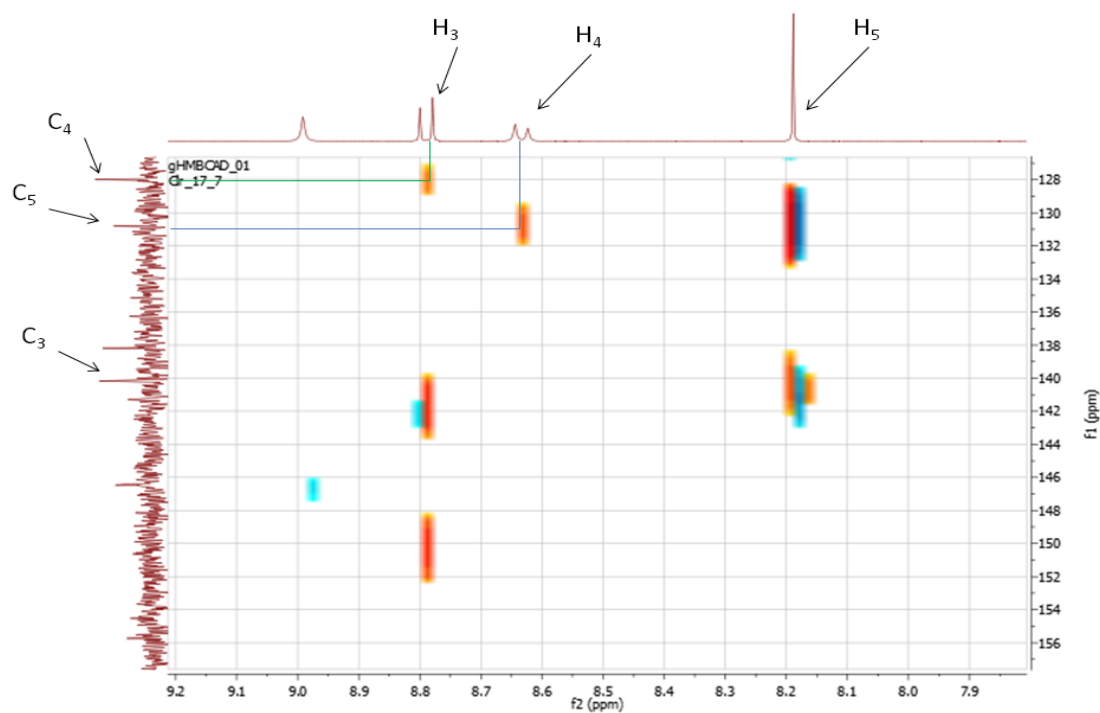


Figura A4. Espectre de HMBCAD 2D ampliat del ZnLCl_2 amb CD_2Cl_2

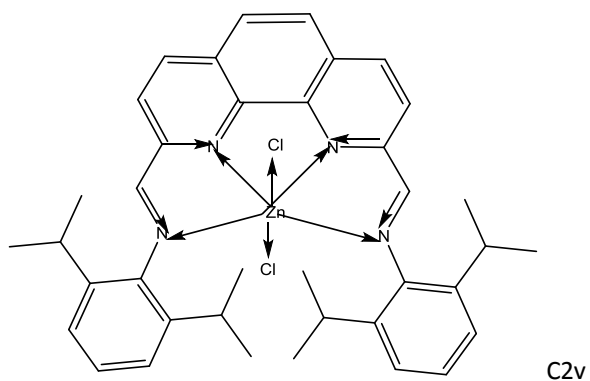


Figura A5. Complex amb les seves tensions

Taula A1. Teoria de Grups, bandes teòriques de IR i RAMAN

C2v	E	C ₂ (z)	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xy)$		IR	RAMAN	Bandes actives
$\Gamma_{C=N}$	2	0	2	0	$\Gamma = A_1 + B_1$	2	-	4
Γ_{Zn-N}	2	0	2	0	$\Gamma = A_1 + B_1$	-	2	4
Γ_{Zn-N}	2	2	0	2	$\Gamma = A_1 + B_2$	-	2	2

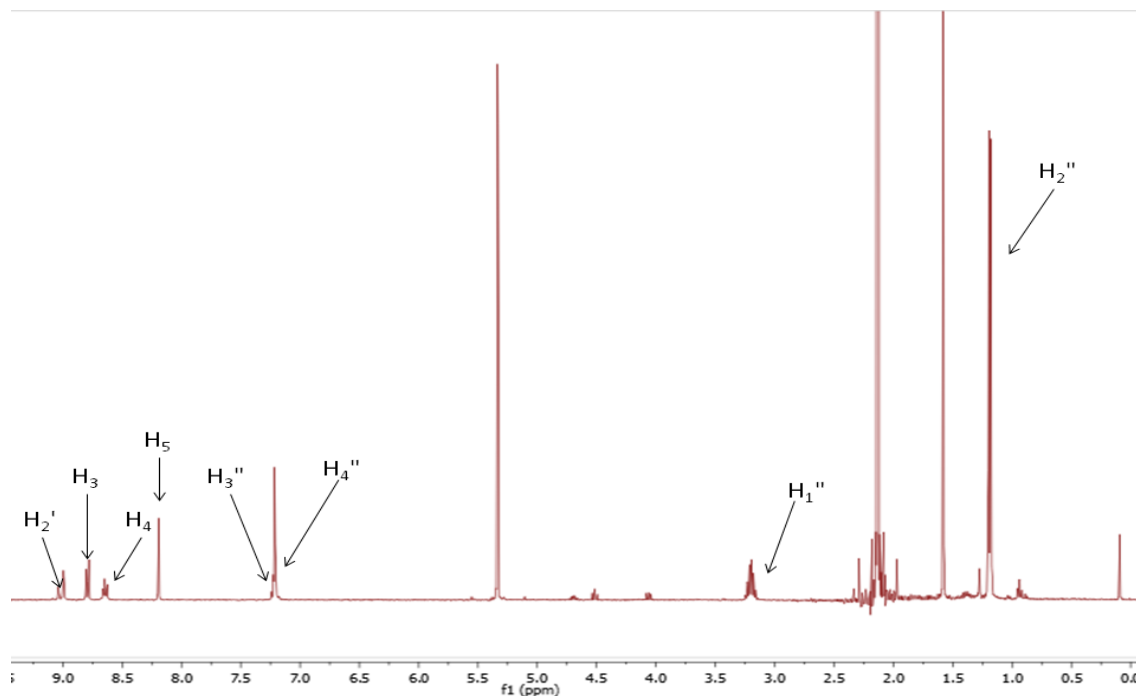


Figura A6. Espectre de RMN de ^1H del catalitzador reciclat