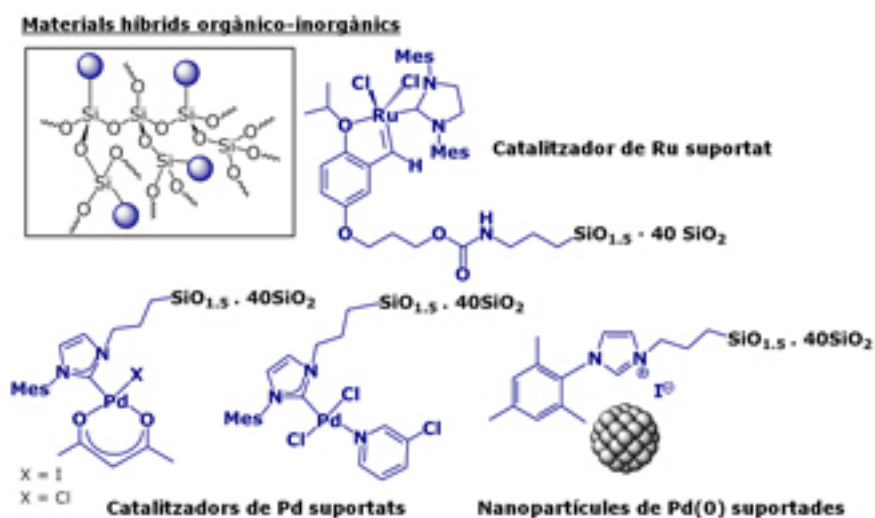


Catalitzadors reciclables de ruteni i de pal·ladi basats en materials híbrids

02/2011 - **Química**. Els catalitzadors intervenen en les reaccions químiques però no es consumeixen com els reactius. Això no implica necessàriament que es puguin reutilitzar després de la reacció, ja que la seva recuperació no sempre és fàcil, la qual cosa és d'especial interès quan es tracta de catalitzadors cars com els que han centrat una tesi doctoral llegida a la UAB. El treball descriu la preparació, mitjançant el procés sol-gel, de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de complexos alquilidènics de ruteni i de complexos monocarbènics de pal·ladi. Aquests materials híbrids s'utilitzen com a catalitzadors suportats en reaccions de metàtesi i de formació d'enllaços C-C, respectivament.



Les reaccions de metàtesi catalitzades per alquilidens de ruteni i les reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per espècies de pal·ladi constitueixen una poderosa eina àmpliament utilitzada pels químics orgànics per a la síntesi d'una gran varietat de productes. Avui en dia, un dels principals reptes consisteix en la recuperació i reutilització dels catalitzadors de Ru i Pd donat l'elevat preu dels complexos comercials de ruteni i dels compostos de pal·ladi. En aquest sentit, una de les estratègies més utilitzades consisteix en la immobilització del complex en un suport sòlid insoluble. Els suports sòlids més utilitzats són polímers orgànics, però els materials híbrids orgànico-inorgànics, formats per espècies catalítiques unides covalentment a sílice, presenten una major estabilitat tèrmica, química i mecànica, així com una elevada àrea superficial.

En aquesta tesi, s'ha dut a terme la immobilització de catalitzadors de ruteni i pal·ladi, convenientment funcionalitzats amb un grup trialkoxisilil, en un suport sòlid inorgànic, mitjançant la metodologia sol-gel. Aquest fet ha permès el seu reciclatge. La separació del producte final de la catàlisi i la recuperació del catalitzador s'aconsegueix mitjançant una simple filtració.

Pel que fa als catalitzadors de metàtesi, en primer lloc, s'ha sintetitzat un complex de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda monosililat. A continuació, s'ha preparat el corresponent material híbrid mitjançant el procés sol-gel i s'ha estudiat mitjançant diferents tècniques (anàlisi elemental, ICP, anàlisi adsorció-desorció N₂, ressonància magnètica nuclear de silici en estat sòlid,...). Cal destacar que no hi ha precedents a la literatura sobre la formació d'un material híbrid per sol-gel a partir d'un complex de ruteni sililat sinó que els exemples descrits corresponen a l'ancoratge d'aquests tipus de complexos de ruteni sobre una sílice ja formada. El material preparat s'ha assajat i reciclat com a catalitzador suportat en reaccions de metàtesi de diens i enins. L'ús de la irradiació per microones en aquestes reaccions catalítiques ha permès millorar l'activitat del catalitzador, escurçant significativament els temps de reacció i afavorint la reciclabilitat del material.

Pel que fa als catalitzadors de pal·ladi, també es persegueix el trobar sistemes catalítics més robustos i eficaços que permetin la utilització de clorurs d'aril en reaccions d'acoblament, donat que són substrats més barats i accessibles, però molt menys reactius, que els corresponents bromurs i iodurs d'aril.

En primer lloc, s'han sintetitzat nanopartícules de Pd(0) estabilitzades per materials híbrids derivats de sals d'imidazoli.

Aquestes nanopartícules preformades i suportades s'han assajat i reciclat en la reacció d'acoblament de Suzuki-Miyaura. A continuació, s'ha comparat la seva activitat amb la que presenten les nanopartícules formades in situ en la mateixa reacció catalitzada pel sistema format per materials híbrids derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli i acetat de pal·ladi. En aquest estudi s'ha observat que les reaccions són més ràpides quan les nanopartícules es formen in situ que no pas quan tenim sistemes amb les nanopartícules preformades suportades en el material híbrid.

Per altra banda, en els darrers anys s'ha descrit l'ús de diferents complexos estables monocarbènics de Pd que han resultat eficients en reaccions d'acoblament en medi homogeni amb clorurs d'aril. La indústria química està interessada en l'ús d'aquests substrats ja que són més accessibles i econòmics i també en la recuperació del catalitzador. En aquest sentit, a la present tesi s'ha descrit la preparació d'aquests tipus de complexos monocarbènics immobilitzats mitjançant la formació de materials híbrids orgànico-inorgànics. Aquests catalitzadors suportats han mostrat ésser molt eficaços en reaccions de

formació d'enllaços C-C tals com la reacció de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira, observant-se la formació in situ de nanopartícules de pal·ladi durant la catàlisi en el cas de les dues primeres reaccions.

Guadalupe Borja Rodríguez

Departament de Química

"Catalitzadors reciclables de ruteni i de pal·ladi basats en materials híbrids orgànic-inorgànics. Síntesi i aplicacions". Tesi doctoral de Guadalupe Borja, dirigida per la Dra. Roser Pleixats i defensada al Departament de Química de la UAB al juny de 2010.