MEMÒRIA JUSTIFICATIVA DE RECERCA

Introducció:

La present memòria inclou la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sals d'imidazoli. Amb aquests materials es pretén preparar catalitzadors heterogenis de Pd per reaccions d'acoblament creuat, i de Ru per reaccions de metàtesi.

També s'han sintetitzat sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues que han resultat ser cristalls líquids. S'ha intentat preparar gels de sílice estructurats utilitzant aquestes molècules com agents estructurants, i s'ha aconseguit preparar síliques amb aquestes sals d'imidazoli atrapades dins de la matriu inorgànica. Aquests gels de sílice s'utilitzaran com organocatalitzadors i es prepararan els corresponents catalitzadors de Pd per reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira.

Pla de Treball:

1. Antecedents

Les reaccions de metàtesi de diens i d'enins catalitzades per espècies carbèniques de ruteni i les reaccions de Heck, acoblament creuat C-C i C-heteroàtom catalitzades per espècies de pal·ladi constitueixen poderoses eines àmpliament utilitzades pels químics orgànics per la síntesi d'una gran diversitat de productes.

Per una banda, els catalitzadors de metàtesi presenten l'inconvenient de donar lloc a productes de descomposició molt colorats que contaminen el producte final i fan difícil la seva purificació. Hi ha alguns complexos de ruteni que són comercials, però de preu elevat. Per tant, trobar un mètode per separar fàcilment el catalitzador del producte de metàtesi i, a la vegada, recuperar i reutilitzar aquest catalitzador és un tema de gran interès, atès la importància sintètica de la reacció de metàtesi. La immobilització del catalitzador de metàtesi en un suport sòlid permetria la separació simplement per filtració. Hi ha diversos treballs referents a la immobilització de complexos de Ru en diferents tipus de matrius, majoritàriament polímers orgànics. L'ancoratge es pot fer a través del lligand fosfina, del grup alquilidé, del carbé N-heterocíclic (NHC) o a través d'un lligand aniònic carboxilat que substitueix a un clorur.

Pel que fa als catalitzadors de Pd, alguns dels reptes que es plantegen avui en dia són trobar sistemes catalítics més robustos i més eficaços (amb valors elevats de TON i TOF), que puguin ser reciclats fàcilment (el Pd és un metall car) i trobar sistemes catalítics que permetin utilitzar amb eficàcia clorurs d'aril (molt menys reactius, però més barats i accessibles) en lloc dels corresponents bromurs o iodurs. Pel que fa al primer i últim punt els tres grans tipus de sistemes catalítics sobre els que s'està investigant recentment i que estan oferint bons resultats són l'ús d'una font de pal·ladi i fosfines bàsiques i voluminoses, els complexos de tipus pal·ladacicle i els sistemes de Pd que incorporen carbens N-heterocíclics d'Arduengo (NHC). Hi ha escassos i recents precedents d'immobilització de complexos de pal·ladi amb lligands NHC en polímers orgànics de tipus poliestirènic o en sílica amorfa i la seva reutilització en reaccions de Heck i Suzuki. Dins de l'àmplia gamma de lligands no basats en fosfines, també s'han descrit catalitzadors de Pd amb lligands N,N que presenten dos anells coordinants de tipus piridínic, actius en reaccions de Heck, Sonogashira i Suzuki, en alguns casos amb clorurs d'aril.

Així doncs, seria interessant immobilitzar complexos de ruteni i de pal·ladi en gels de sílice per poder recuperar i reutilitzar aquests catalitzadors d'una manera senzilla.

Els polímers inorgànics, per exemple els basats en sílice, presenten àrees superficials més grans que les dels polímers orgànics, i els materials constituïts per catalitzadors ancorats covalentment a ells presenten una estabilitat química, tèrmica i mecànica més gran. La modificació d'un gel de sílice per introduir-hi grups funcionals orgànics es pot dur a terme per unió covalent del component orgànic, convenientment funcionalitzat amb grups trialcoxisilil, a la superfície o a l'interior del sòlid a través dels grups silanol, o modificant prèviament la sílice amb grups funcionals que permetin l'ancoratge. Alternativament, la part orgànica és pot incorporar a la matriu inorgànica emprant la metodologia sol-gel, formant els denominats materials híbrids orgànico-inorgànics de tipus II, basats en sílice. S'utilitzen com a compostos de partida una mescla d'un trialcoxisilà, amb un radical R orgànic, i un tetraalcoxisilà. Quan el compost conté dues o més funcions trialcoxisilil no és necessari afegir TEOS per efectuar la policondensació. En els materials hibrids orgànico-inorgànics de tipus I les molècules orgàniques no estan unides covalentment a la matriu orgànica sinó que queden atrapades dins del sòlid unides per interaccions febles. Per a l'obtenció d'híbrids orgànico-inorgànics mesoestructurats hi ha dues aproximacions: a) la funcionalització de síliques mesoestructurades ja formades i b) la síntesi directa, que consisteix en la cogelificació d'un organotrialcoxisilà amb TEOS en presència d'un tensioactiu. La hidròlisi i policondensació de precursors orgànics poli(trialcoxisilans) en presència de tensioactius ha donat lloc a les anomenades *periodic mesoporous organosilicas* (PMO), que contenen grups orgànics pont integrats a l'estructura inorgànica mesoestructurada. El fet que aquests materials estiguin organitzats fa que la funcionalitat orgànica sigui més accessible. Recentment s'han descrit treballs molt interessants que fan referència a l'autoorganització de materials híbrids sense necessitat d'afegir additius estructurants als precursors per part dels grups de R. J. P. Corriu i J. J. E Moreau / M. Wong Chi Man.

2. Metodologia

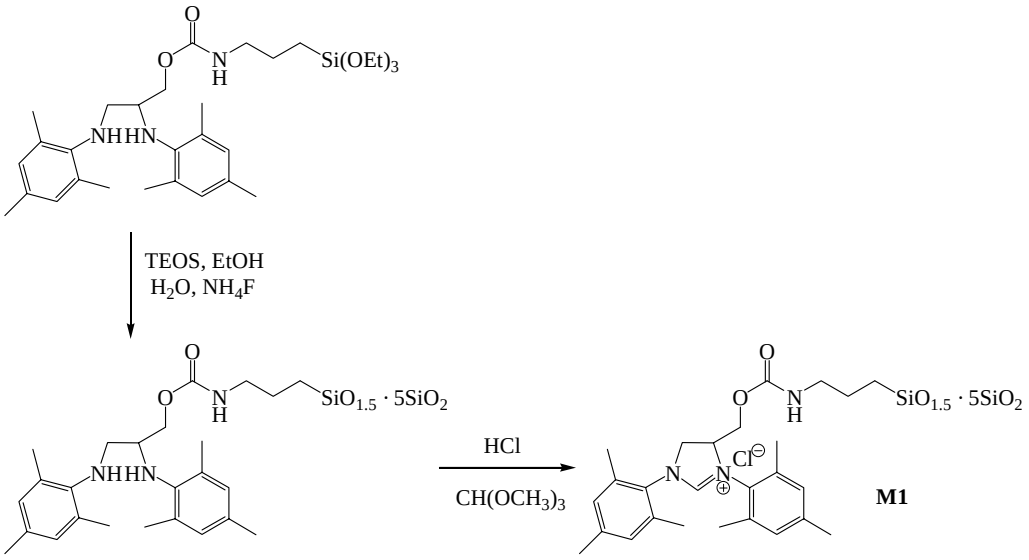
Principalment, la metodologia que s'ha utilitzat per preparar els diferents materials híbrids orgànico-inorgànics ha estat el procés sol-gel. Es parteix, generalment, de tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMEOS), que es fa reaccionar amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F^-) en un dissolvent (etanol, THF, DMF,...) i en condicions molt suaus (a temperatura ambient en molts casos). S'obté una dissolució col·loidal que s'anomena *sol*. Aquest es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació i obtenir el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Aquest s'asseca i s'obté el xerogel. Després d'un tractament tèrmic es pot obtenir un material en forma de pols. Si es desitja obtenir un material mesoestructurat es pot afegir un agent estructurant. S'utilitzen tensioactius que actuen com a motlles al voltat dels quals es produeix la condensació. Els tensioactius són compostos orgànics amb un cap polar hidròfil i una cua hidròfoba. En un medi aquós s'organitzen en micel·les esfèriques quedant la part polar a l'exterior i la cua hidròfoba a l'interior. Les reaccions d'hidròlisi i policondensació es produeixen a la superfície de les micel·les. La mida dels porus i la seva distribució es poden controlar modificant la llargada de la cadena hidrocarbonada i la concentració del tensioactiu, que posteriorment s'elimina per calcinació o per extracció amb un dissolvent. Mitjançant la metodologia sol-gel i amb l'ajuda d'agents estructurants s'han obtingut diferents gels de sílice ordenats purament

inorgànics com és el cas dels MCM-41 i SBA-15 que presenten estructura mesoporosa hexagonal. Segons la mida de porus els materials es classifiquen en microporosos (< 20 Å), mesoporosos (20-500 Å) o macroporosos (> 500 Å). En el nostre cas volem obtenir materials híbrids, els quals tenen una part orgànica i una part inorgànica. Com a compostos de partida s'utilitzarà una mescla d'un trialcoxisilà, amb un radical R orgànic, i un tetraalcoxisilà, obtenint-se el material per cogelificació. Quan s'utilitza un tensioactiu el trialcoxisilà amb un radical orgànic s'orienta en el medi de la reacció de manera que la part orgànica (hidròfoba) es troba a l'interior de la micel·la i el cap sililat a la superfície, que és on es produeix la polimerització. En aquest cas l'eliminació del tensioactiu s'ha de fer per extracció, ja que la calcinació faria malbé la part orgànica. Quan el compost conté dues o més funcions trialcoxisilil no és necessari afegir TEOS per efectuar la policondensació. El fet que aquests materials estiguin organitzats fa que la funcionalitat orgànica sigui més accessible.

3. Resultats

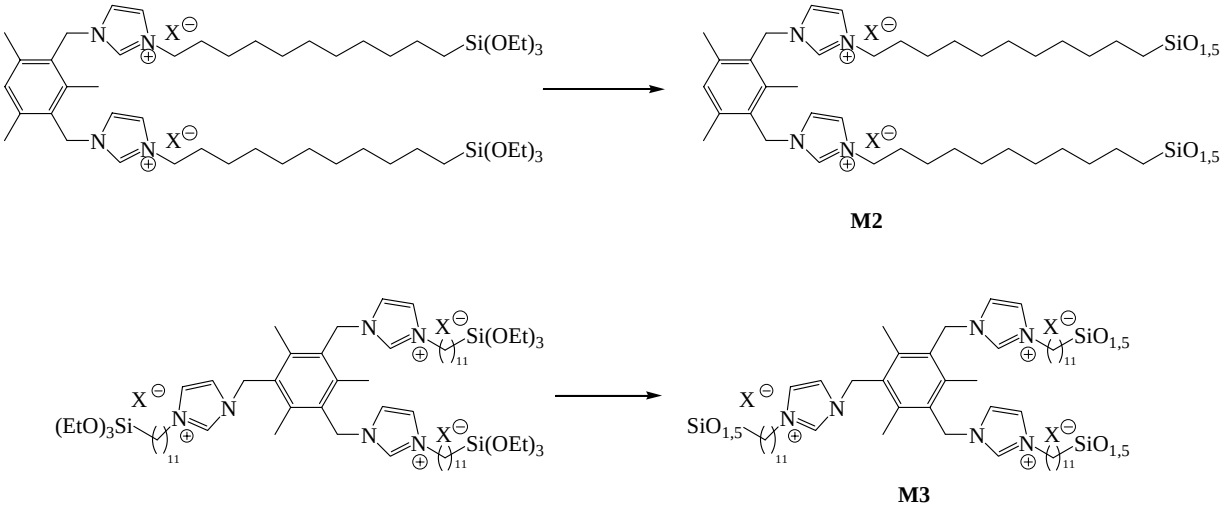
3.1. Preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics

La primera part del treball realitzat és la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics. En el cas de **M1** (Esquema **1**) s'ha preparat un gel de sílice, mitjançant el procés sol-gel, a partir d'una diamina funcionalitzada amb un grup trialcoxisilil. La ciclació d'aquesta amina per donar la corresponent sal de dihidroimidazoli ha tingut lloc en estat sòlid.



Esquema 1. Preparació de **M1**

Els materials **M2** i **M3** (Esquema **2**) s'han preparat utilitzant diferents condicions de reacció. Com a catalitzadors de les reaccions d'hidròlisi i policondensació s'han utilitzat àcids (HCl), bases (NaOH) i fluorurs (NH_4F). Els dissolvents utilitzats han estat H_2O i barreges de H_2O/EtOH i H_2O/toluè. També s'han fet experiments a diferent temperatura. Amb tots aquests canvis es pretén aconseguir materials autoestructurats. La caracterització d'aquests materials no està acabada, així que encara no es pot dir quin és el millor mètode. També s'ha intentat estructurar aquests materials utilitzant sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues com a tensioactius (la síntesi d'aquestes sals d'imidazoli s'explica al següent apartat).



Esquema 2. Preparació de **M2** i **M3**

3.2. Preparació de sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues.

S'han preparat dues noves famílies de sals d'imidazoli **A** i **B** amb cadenes hidrocarbonades llargues (Figura **1**). Aquests productes han resultat ser cristalls líquids que s'han caracteritzat mitjançant DSC (differencial scanning calorimetry), microscopia òptica i raigs X.

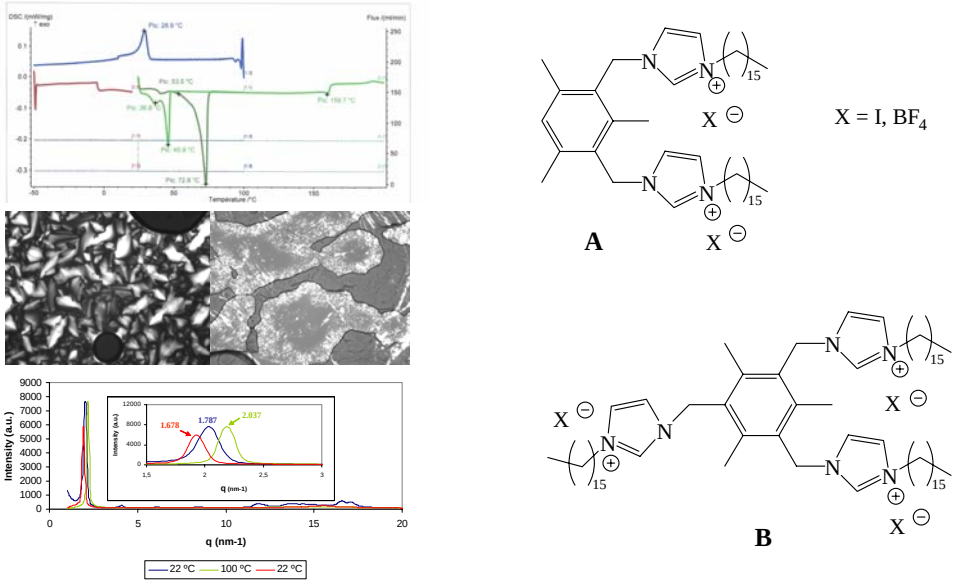
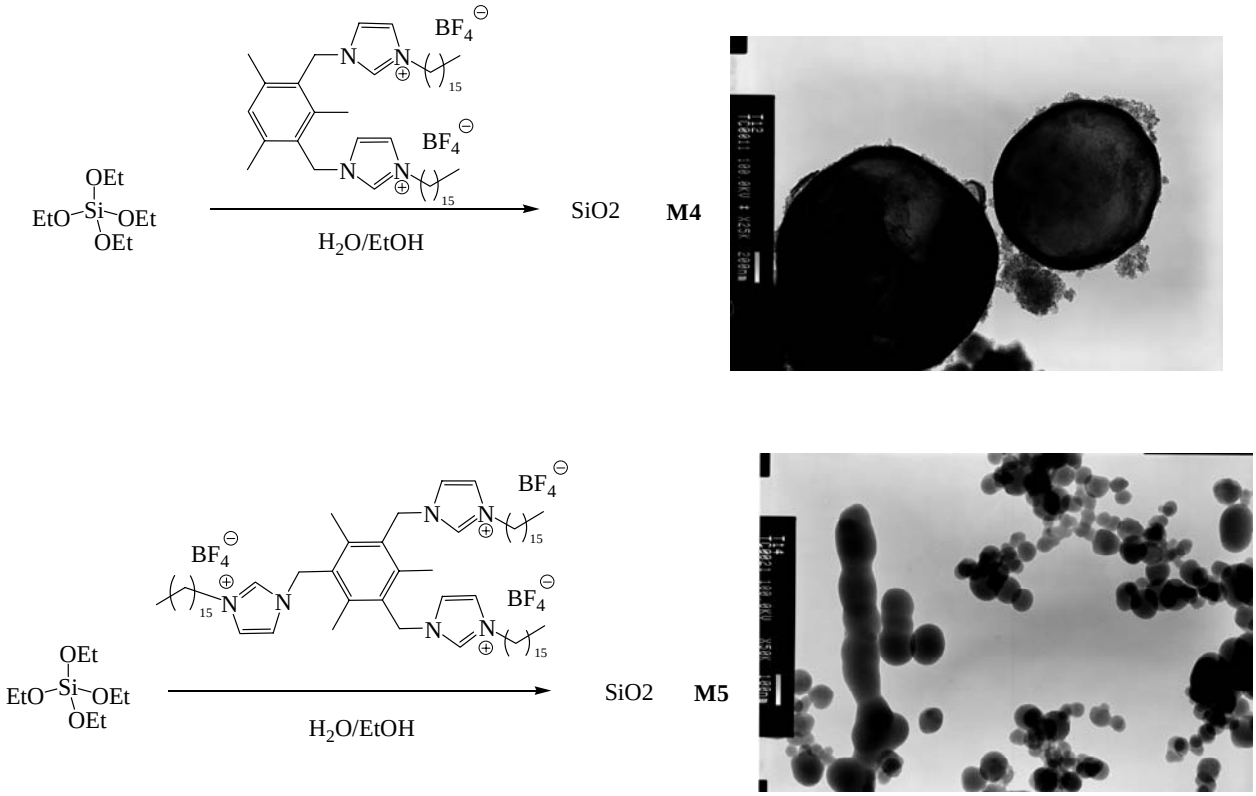


Figura 1. Cristalls líquids de tipus **A** i **B**. Exemple de DSC, fotografies del microscopi òptic i raigs X

3.3. Preparació de gels de sílice estructurats purament inorgànics.

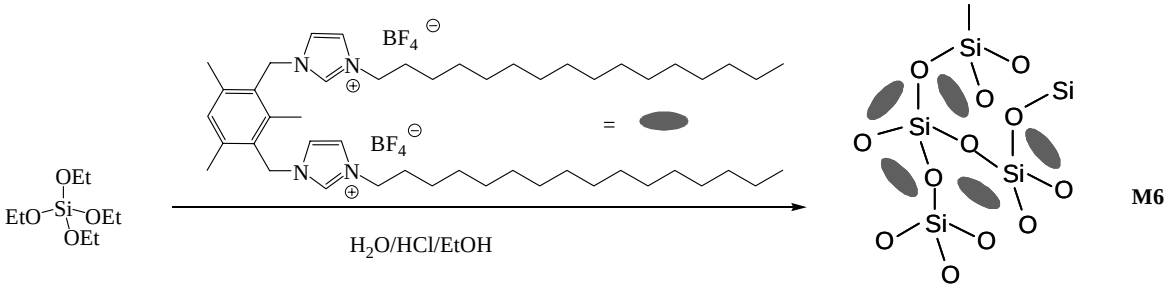
Amb les molècules **A** i **B** s'han preparat gels de sílice estructurats. En un primer cas s'ha intentat preparar un gel de sílice mesoporós estructurat (tipus MCM-41) sense èxit. Sí que s'ha aconseguit preparar síliques formades per boles (Esquema **3**) a partir de TEOS (tetraetoxisilà) i les molècules A i B amb X=BF_4^- sense catalitzador (l'ió BF_4^- de la molècula orgànica actua com a catalitzador).



Esquema 3. Preparació de M4 i M5 i les corresponents fotografies TEM

3.4. Preparació de gels de sílice amb sals d'imidazoli atrapades dins de la matriu inorgànica.

S'han preparat gels de sílice amb diferents concentracions de les molècules de tipus **A**. Les sals d'imidazoli resten atrapades a la sílica, en part, després de realitzar extraccions amb CH_3CN en un soxhlet. Aquests materials s'utilitzaran com a organocatalitzadors. També serviran per preparar els corresponents catalitzadors de Pd per reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira.



Esquema 4. Preparació de **M6**

<u>Conclusions</u>:

S'han sintetitzat els materials desitjats que ens permetran preparar els corresponents catalitzadors heterogenis de Pd o Ru. També s'han caracteritzat dues noves famílies de cristalls líquids.

Llista de referències:

- Per alguns articles de revisió sobre diferents tipus de reaccions de metàtesi, vegis: a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res*. **1995**, *28*, 446; b) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1997**, *36*, 2037; c) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1565; d) Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J*. **2001**, *7*, 945; e) Astruc, D. *New J. Chem*. **2005**, *29*, 42.
- Per articles de revisió sobre la reacció de Heck: a) De Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1994**, *33*, 2379. b) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 3009. c) Shibasaki, M.; Vogl, E. M.; Ohshima, T. *Adv Synth. Catal*. **2004**, *346*, 1533.
- Per articles de revisió sobre acoblaments de Suzuki: a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 2457. b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem*. **1999**, *576*, 147. c) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem*. **2002**, *653*, 83.
- Per articles de revisió sobre lligands NHC, vegis: a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 39. b) Herrmann, W. A. Angew. *Chem. Int. Ed*. **2002**, *41*, 1290. c) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2005**, 1815.
- Article sobre catalitzadors de metàtesi suportats: Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal*. **2002**, *344*, 712.
- Per la formació, propietats i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànicos basats en sílice a partir de precursors mono o polisililats, vegis:, a) Sanchez, C.; Ribot, F. *New J. Chem*. **1994**, *18*, 1007. b) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1996**, *35*, 1420. c) Corriu, E. J. P. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2001**, 1109. d) Corriu, R. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**, *39*, 1376. e) Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater*. **2000**, *12*, 1403.f) Kickelbick, G. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 3102. g) Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mater. Chem*. **2005**, *15*, 4285.