

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**HIDROGENAREA ASIMETRICĂ A DUBLEI LEGĂTURI
C=N PE CATALIZATORI DE TIP CSILP ȘI CSILC**

- Rezumat -

Doctorand:

Podolean Iunia

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Vasile I. Pârvulescu

2013

CUPRINS:

CAPITOLUL I: CATALIZA ASIMETRICĂ ÎN MEDII DE REACȚIE NECONVENȚIONALE

1.1	Introducere	1
1.2	Cataliza asimetrică	4
1.3	Principii generale ale reacției de hidrogenare asimetrică	10
1.3.1	Regula cvadranților	12
1.3.2	Tipuri de liganzi pentru hidrogenarea asimetrică	12
1.3.3	Mecanisme de reacție în hidrogenarea asimetrică	16
1.4	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=N	18
1.4.1	Hidrogenarea enantioselectivă a iminelor cu catalizatori pe baza de iridiu	22
1.4.2	Hidrogenarea enantioselectivă a iminelor cu catalizatori pe baza de ruteniu	28
1.4.3	Hidrogenarea enantioselectivă a iminelor cu catalizatori complecși ai altor metale	31
1.4.3.1	Complecși ai rodiului și paladiului	31
1.4.3.2	Complecși ai titanului	33
1.5	Imobilizarea catalizatorilor omogeni enantioselectivi	37
1.5.1	Importanța și metode de heterogenizare a catalizatorilor omogeni	37
1.5.2	Tipul și rolul suportului	40
1.6	Medii de reacție neconvenționale – Lichidele Ionice	42
1.7	Lichide ionice suportate – SILP (Supported Ionic Liquid Phase)	44
1.8	Concluzii	48
1.9	Bibliografie	48
	IPOTEZA DE LUCRU	54

CAPITOLUL II: INFLUENȚA SOLVENTULUI ÎN REACȚIA DE HIDROGENARE A DUBLEI LEGĂTURI C=N

2.1	Introducere	55
2.2	Efectul solventului în reacții de hidrogenare directă a iminelor prochirale cu complecși ai metalelor tranziționale.	57
2.3	Efectul solventului în reacții de hidrogenare prin transfer de hidrogen a iminelor prochirale cu complecși ai metalelor tranziționale.	58
2.4	Hidrogenarea asimetrică în mediu bifazic în prezența lichidelor ionice.	59
2.4.1	Polaritatea și parametrii Kamlet-Taft.	61
2.4.2	Miscibilitatea LI.	62
2.4.3	Difuzia și coeficientul de partiție	63
2.4.4	Solubilitatea gazelor	64
2.5	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=N în sisteme bifazice cu LI.	65
2.6	Partea experimentală	67
2.6.1	Condiții generale	67
2.6.2	Sinteza catalizatorilor – complecși organometalici chirali	67
2.6.3	Lichide ionice	69
2.6.4	Substraturi folosite	69
2.6.5	Teste catalitice	70
2.6.5.1	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=N	70
2.6.5.2	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=C	71
2.7	Analiza produșilor de reacție	71
2.8	Rezultate și discuții	71
2.9	Concluzii	78
2.10	Bibliografie	79

CAPITOLUL III: MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE

3.1	Introducere	82
-----	-------------	----

3.2	Sinteza materialelor mezoporoase ordonate	83
3.3	Mecanismul procesului de autoasamblare	83
3.4	Funcționalizarea materialelor de tip silice	84
3.4.1	Funcționalizarea noncovalentă	84
3.4.2	Funcționalizarea covalentă	86
3.5	Partea experimentală	91
3.5.1	Condiții generale	91
3.5.2	Suporturi folosite	91
3.5.3	Imobilizarea complexelor organometalici chirali	91
3.5.3.1	Catalizatori de tip CSILP (Chiral Supported Ionic Liquid Phase)	91
3.5.3.2	Catalizatori de tip CSILC (Chiral Supported Ionic Liquid Catalysts)	91
3.5.3.3	Imobilizare covalentă	92
3.6	Caracterizarea catalizatorilor	93
3.6.1	Caracterizarea complexelor	93
3.6.1.1	Caracterizarea catalizatorilor CSILP și a complexelor imobilizați covalent	93
3.7	Substraturi folosite	94
3.8	Teste catalitice	94
3.8.1	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=N	94
3.8.2	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=C	94
3.9	Efectul leachingului	94
3.10	Analiza produșilor de reacție	95
3.11	Rezultate și discuții	95
3.11.1	Caracterizarea catalizatorilor	95
3.11.2	Teste catalitice	102
3.11.2.1	Hidrogenarea enantioselectivă a dublei legături C=N	102
3.11.2.2	Hidrogenarea enantioselectivă a dublei legături C=C	108
3.12	Concluzii	109
3.13	Bibliografie	109
CAPITOLUL IV: MATERIALE NANOSTRUCTURATE		
4.1	Introducerea	111
4.2	Nanotuburi de carbon	112
4.2.1	Sinteza nanotuburilor de carbon	113
4.2.1.1	Metoda descărcării în arc electric	113
4.2.1.2	Metoda vaporizării laser	114
4.2.1.3	Metoda depunerii chimice în stare de vapori (CVD)	114
4.2.2	Proprietățile fizice ale nanotuburilor de carbon	114
4.2.2.1	Proprietăți mecanice	115
4.2.2.2	Proprietăți electronice	115
4.2.2.3	Proprietăți termice	115
4.2.3	Funcționalizarea nanotuburilor de carbon	115
4.2.3.1	Funcționalizarea defectelor	116
4.2.3.2	Funcționalizarea covalentă	117
4.2.3.3	Funcționalizarea non-covalentă	117
4.3	Partea experimentală	118
4.3.1	Condiții generale	118
4.3.2	Suporturi folosite	118
4.3.3	Imobilizarea complexelor organometalici chirali	119
4.3.3.1	Catalizatori de tip CSILP (Chiral Supported Ionic Liquid Phase)	119
4.3.3.2	Catalizatori de tip CSILC (Chiral Supported Ionic Liquid Catalysts)	119
4.3.4	Imobilizare covalentă	121

4.3.5	Caracterizarea catalizatorilor	122
4.3.5.1	Caracterizarea catalizatorilor CSILP, CSILC și complexilor imobilizați covalent	122
4.3.6	Substraturi folosite	123
4.3.7	Teste catalitice	123
4.3.7.1	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=N	123
4.3.7.2	Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=C	123
4.3.8	Analiza produșilor de reacție	123
4.4	Rezultate și discuții	123
4.4.1	Caracterizarea catalizatorilor	123
4.4.2	Teste catalitice	128
4.4.2.1	Hidrogenarea enantioselectivă a dublei legături C=N	128
4.4.2.2	Hidrogenarea enantioselectivă a dublei legături C=C	132
4.5	Concluzii	133
4.6	Bibliografie	134
	CONCLUZII GENERALE	136
	LISTA DE LUCRĂRI	138

CAPITOLUL I: CATALIZA ASIMETRICĂ ÎN MEDII DE REACȚIE NECONVENȚIONALE

Introducere

Primul capitol este introductiv. În acest capitol s-a realizat o analiză critică a datelor din literatura de specialitate cu referire la aspectele principale abordate în cadrul acestei teze: principiile chimiei verzi și ale catalizei asimetrice^{1, 2}; reacția de hidrogenare asimetrică cu o atenție specială reacției de hidrogenare asimetrică a dublei legături C=N³. Această analiză a luat în considerare mecanismele posibile AH și ATH, efectul naturii liganzilor și al metalelor tranziționale; imobilizarea catalizatorilor omogeni prin diverse metode, cu sau fără utilizarea lichidelor ionice. De asemenea a fost discutată critic noțiunea de complex în faza lichidului ionic suportat SILP (Supported Ionic Liquid Phase), tipurile și metodele de obținere^{4, 5}.

Cataliza asimetrică constituie "high-tech"-ul chimiei moderne, drept pentru care a atras un interes academic și industrial major în ultimii ani. În acest subcapitol este prezentată o sinteză a datelor din literatură asupra principiilor catalizei asimetrice și exemple de aplicare în plan practic.

Compușii cu centrul chiral adiacent la azot sunt larg răspândiți în natură și au un rol important în chimie și farmaceutică. Hidrogenarea asimetrică a grupării C=N reprezintă o cale atractivă de sinteză a unor compuși precum aminoacizii, alcaloizii, hormonii, azozaharurile etc. Procesul de activare a H₂ către complecșii metalelor de tranziție este înțeles și bine explicat în literatură. În schimb, activarea iminelor și respectiv etapa de transfer a H-atomului la legătura C=N nu a fost pe deplin elucidată.

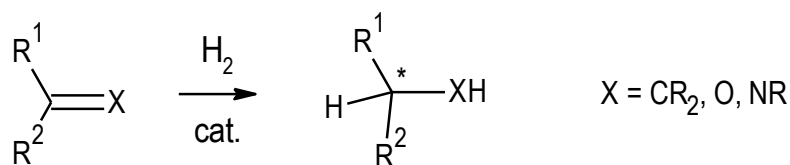


Figura 1.21: Hidrogenarea asimetrică a dublei legături C=X

Factorii care diferențiază hidrogenarea iminelor de celelalte legături duble C=X (X=C,O) sunt prin urmare analizați. Tot aici sunt analizate comparativ, pe baza datelor bibliografice, condițiile de reacție și rezultatele obținute pentru reacția de hidrogenare a iminelor prochirale cu catalizatori pe bază de iridiu, ruteniu, rodiiu și alte metale.

Heterogenizarea unui catalizator omogen este atractivă din punctul de vedere al reciclării și reutilizării acestuia. În această parte sunt discutate metodele de imobilizare a complexilor omogeni pe suport anorganic, avantajele și dezavantajele lor, dar și tipurile de suport anorganici. În subcapitolul dedicat conceptului de lichide ionice suportate SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*) sunt descrise metodele de obținere și avantajele lor.

IPOTEZA DE LUCRU

Această teză are ca scop investigarea de noi metode și materiale pentru imobilizarea catalizatorilor omogeni și aplicarea lor în reacțiile de hidrogenare asimetrică, pornind de la datele din literatură existente. Pentru atingerea acestui scop au fost realizate următoarele obiective:

1. Sinteza de catalizatori homogeni pe bază de Ru, Ir și Rh, modificați cu liganzi de tip BINAP, DPEN, DuPHOS. Testarea acestor catalizatori în reacțiile de hidrogenare asimetrică a iminelor în mediul bifazic și omogen, prin mecanismul de hidrogenare directă cu hidrogen molecular AH sau prin transfer de hidrogen ATH.
2. Studiul comportamentului lichidelor ionice în reacții bifazice sau în calitate de solvenți și al factorilor care influențează excesul enantiomeric al produșilor de reacție, separarea produșilor de reacție și leachingul complexului omogen. La acest capitol a fost de asemenea studiat și rolul solventului într-o reacție omogenă și bifazică.
3. Obținerea de catalizatori heterogenizați prin suportarea complexilor omogeni pe materiale mezoporoase sau nanostructurate în faza lichidului ionic, covalent sau absorbit.
4. Caracterizarea complexilor obținuți cu ajutorul tehnicilor precum: XRD, RMN, analiza elementală, BET, DRIFT, TG-DTA etc.
5. Testarea catalitică a sistemelor obținute în reacții de hidrogenare enantioselectivă.

Originalitatea acestui studiu îl reprezintă sistemele heterogenizate obținute pe baza lichidelor ionice și a materialelor mezoporoase, dar în special folosirea nanotuburilor de carbon și a monoliților de carbon ca suport pentru catalizatori de tip SILP. Un element nou îl reprezintă și metodele de ancorare atât a lichidelor ionice cât și a complexilor omogeni pe suprafața materialelor MCM-41 și a materialelor nanostructurate de carbon. Aplicarea catalizatorilor rezultați în reacție de hidrogenare asimetrică a iminelor reprezintă de asemenea un interes deosebit, datorită complexității și atractivității sale.

Prin urmare prin atingerea obiectivelor stabilite s-a urmărit ca acest studiu să aducă contribuții precum:

- Stabilirea efectului lichidului ionic folosit în calitate de solvent și interacțiunile care au loc între lichid ionic-solvent-complex metalic-substrat-produs de reacție, într-o reacție enantioselectivă.

- Realizarea de noi complecși heterogeni de tip CSILP (Chiral Supported Ionic Liquid Phase) și CSILC (Chiral Supported Ionic Liquid Catalysts) pe baza silicei mezoporoase ordonate și materialelor de carbon.
- Evaluarea relației dintre excesul enantiomeric al reacției pe de o parte și metoda de obținere a complexului și suportul implicat pe de altă parte.

CAPITOLUL II: INFLUENȚA SOLVENTULUI ÎN REACȚIA DE HIDROGENARE A DUBLEI LEGĂTURI C=N

În acest capitol a fost studiat rolul solventului în reacția omogenă de hidrogenare a iminelor și a dimetilitaconatului, în mediul bifazic în care una dintre faze a fost reprezentată de un lichid ionic. Scopul acestui studiu a constat într-o investigație mai în detaliu a influenței pe care o are solventul, natura chimică a lichidului ionic asupra hidrogenării legăturii duble, în special C=N.

Partea experimentală.

Toate sintezele și manipulările au fost efectuate în atmosfera inertă pentru a preveni oxidarea catalizatorilor omogeni cu sensibilitate la aer. Experimentele s-au realizat folosind tehnica Schlenk într-o incintă inertă (850-NB Nitrogen dry-box de la Plas-Labs).

Complecși organometalici chirali de Ru, Rh și Ir preparați procurați și lichidele ionice investigate sunt prezentate în tabelul 2.5 și figura 2.7 și respectiv figura 2.8.

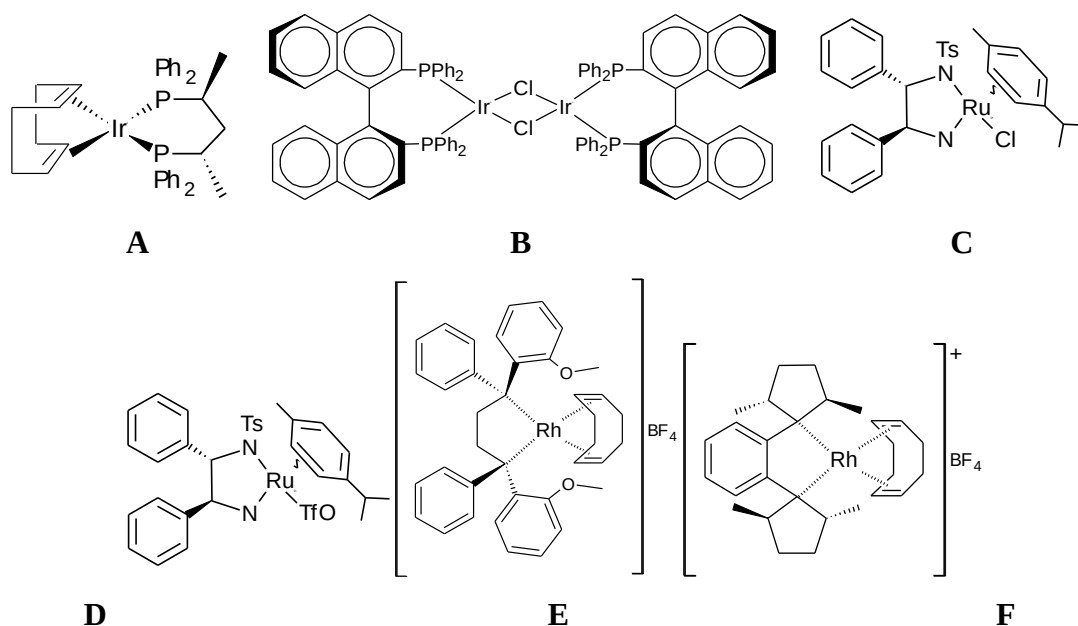


Figura 2.7. Structura complecșilor chirali organometalici pe bază de Ru, Rh și Ir.

Tabelul 2.5: Complecși chirali organometalici investigați pe bază de Ru, Rh și Ir

Abreviere	Complex	Ligand chiral
A	$\text{IrCl}(\text{COD})_2 / (\text{S}, \text{S})\text{-BDPP}$	(2S,4S)-2,4-Bis(difenilfosfino)pentan
B	$[\text{IrCl}(\text{S})\text{-BINAP}]_2$	(S)-(-)-(1,1'-Binaftalen-2,2'-diil)bis(difenilfosfină)
C	$\text{RuCl}(p\text{-cimen})[(\text{S},\text{S})\text{-Ts-DPEN}]$	(1S,2S)-(+)-1,2-Difeniletilenediamină
D	$\text{RuOTf}(p\text{-cimen})[(\text{S},\text{S})\text{-Ts-DPEN}]$	(1S,2S)-(+)-1,2-Difeniletilenediamină
E	$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{S},\text{S})\text{-DIPAMP}][\text{BF}_4]$	(1S,2S)-(+)-Bis[(2-metoxifenil)fenilfosfino]etan
F	$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{R},\text{R})\text{-Me-DuPHOS}][\text{BF}_4]$	(-)-1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolan)benzen

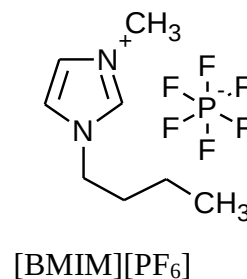
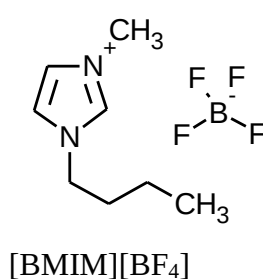
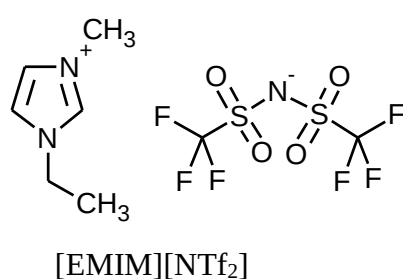


Figura 2.8. Structurile lichidelor ionice investigate

Pentru testele catalitice s-au folosit 2 imine ciclice: chinaldina (Q: figura 2.10) și trimetilindolenina (TMI: figura 2.9) și dimetilitaconatul (DMI: figura 2.11).

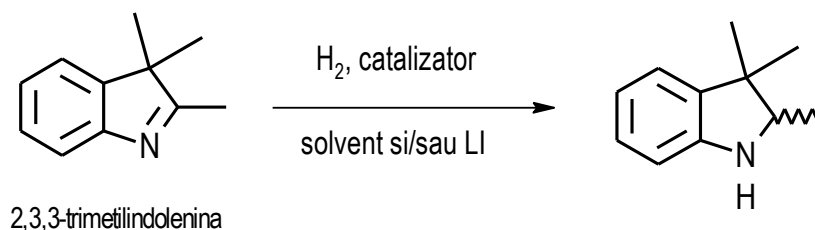


Figura 2.9: Hidrogenarea enantioselectivă a trimetilindoleninei

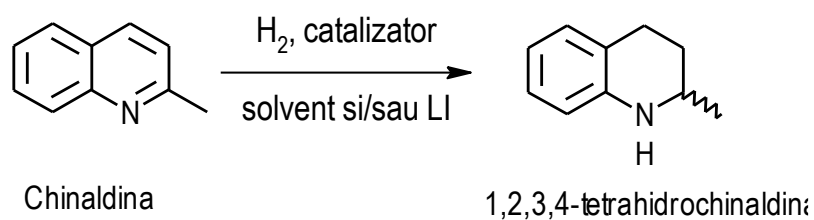


Figura2.10: Hidrogenarea enantioselectivă a chinaldinei

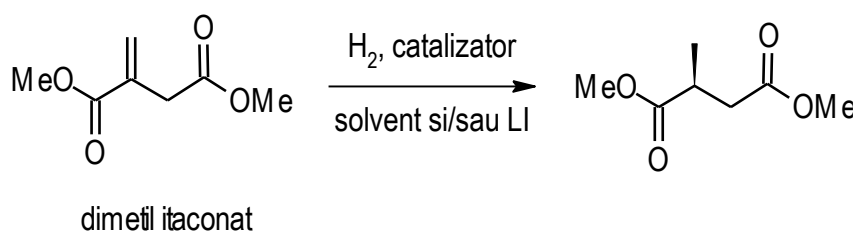


Figura 2.11: Hidrogenarea enantioselectivă a dimetilitaconatului.

Toate reacțiile au decurs cu 100% chemo-selectivitate pentru amină. Producții de reacție au fost analizați folosind cromatografia de lichide de înaltă performanță HPLC, cu un cromatograf Agilent Technologies dotat cu coloana chirală Daicel Chiralpack OD-H, 25 cm x 4,6 mm, dimensiunea particulei de 5μm, eluent: amestec n-hexan/i-PrOH = 90/10, debitul fazei mobile = 0.6 mL min⁻¹, detector DAD UV-Vis: lungimea de undă = 254 nm.

S-a demonstrat că solventul are o importanță mare atât asupra excesului enantiomeric al produsului de reacție, dar și asupra conversiei substratului. Reacția de hidrogenare a iminelor cu complecși Ir și Ru a decurs cu rezultate bune în prezența unor solvenți polari. S-a demonstrat că în unele cazuri prezența MeOH este indispensabilă pentru un ciclu catalitic în care sunt implicate imine prochirale. Totodată utilizând complecși Ru de tip Noyori s-a demonstrat că un mediu de reacție ușor acid este de asemenea necesar. Aciditatea poate proveni chiar de la complexul omogen, fără a fi necesară utilizarea unor aditivi ca în cazul complexșilor pe baza de Ir.

Comparând cele două lichide ionice folosite EMIM[NTf₂] și BMIM[BF₄], rezultatele obținute au indicat faptul că utilizarea BMIM[BF₄] a condus la *e.e.* mai mari.

Giernoth și Krumm au raportat că hidrogenarea trimetilindoleninei în lichide ionice [C10mpy][BTA] și [C10mim][BF₄] a decurs cu *e.e.* de 82-86% la 40 de atm H₂ și temperatura 50°C ⁶, în prezența TBAI și acidului trifluoroacetic. Aceste conversii sunt comparabile cu cele obținute în acest studiu utilizând LI EMIM[NTf₂] și BMIM[BF₄].

Rezultate similare au fost obținute și în reacțiile de hidrogenare ale chinaldinei. Utilizarea complexului de Ru modificat cu acid triflic a condus la conversii ale substratului și *e.e.* ale produsului de reacție mai ridicate decât cele obținute folosind RuCl(*p*-cimen)[(S,S)-Ts-DPEN]. Creșterea raportului substrat/complex la 500 a rezultat într-o scădere considerabilă a conversiei. Raportul optim a fost cel S/C = 100.

În mediul bifazic reacția a avut loc cu *e.e.* bune, dar cu conversii scăzute ale substratului. Natura anionului s-a dovedit de asemenea important. Astfel, înlocuirea ionului BF₄ cu PF₆ a avut ca efect o creștere a *e.e.* la cca. 85%.

Recuperarea produsului de reacție din mediul LI reprezintă o problemă importantă în cataliza în lichide ionice. Utilizând hexan s-a putut recupera doar 35% din produs și/sau substratul nehidrogenat. Cu toluen extracția produsului a fost de 2 ori mai eficientă. Folosirea toluenului nu a generat însă schimbări nici în conversia substratului și nici în *e.e.*

Complecșii Rh nu au fost selectivi în reacția de hidrogenare a iminelor prochirale. Pentru comparație complecșii Rh au fost testați în reacția de hidrogenare a dublei legături C=C a dimetilitaconatului (DMI). S-a observat că atât temperatura cât și presiunea au influențat în mod deosebit rezultatul reacției enantioselective. Excesul enantiomeric al produsului și conversia substratului în reacția folosind LI în una din faze, au fost mai ridicate în comparație cu reacția omogena în aceleași condiții. Complex de Rh **F** a fost de asemenea testat în reacția de hidrogenare în condiții de flux de hidrogen. În aceste condiții *e.e.* s-a menținut prima reciclare a sistemului lichid ionic-complexul solubilizat.

Pentru înțelegerea mai bună a influenței solventului de extracție și fenomenelor de difuzie, s-a determinat coeficientul de partiție al substratului și produsului de reacție între lichidul ionic BMIM[PF₆] și solvenții nemiscibili folosiți în combinație cu acesta (tabelul 2.9.)

Toluenul și *i*-BuOH extrag mult mai bine produsul de reacție, fapt care a fost demonstrat și prin procentul mai ridicat de recuperare al produsului după reacție (tabel 2.7 Nr. cr. 9-13).

Tabelul 2.9: Valorile coeficientului de partiție ale chinaldinei și 2,3,3-trimetilindoleninei între BMIM[PF₆] și solvenți moleculari

compus	Hexan	Toluen	<i>t</i> -BuOH
Chinaldina	0,8	1,2	2,65
1,2,3,4- tetrahydrochinaldina	1,3	5,8	6,7

Testele catalitice au fost repetate cu chinaldina în prezența complexului D solubilizat în BMIM[PF₆] cu *t*-BuOH.

În aceste condiții excesul enantiomeric obținut a fost mai mare decât în reacția omogenă. Reciclarea complexului solubilizat în trei taze succesive a avut ca efect micșorarea valorilor excesului enantiomeric și conversiei cu aproximativ 3% după fiecare reciclare.

CAPITOLUL III: MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE

Scopul acestui capitol a constat în sinteza unor catalizatori heterogenizați pe bază de materiale mezoporoase ordonate. În partea dedicată studiului datelor din literatură a fost discutată

clasificarea materialelor mezoporoase ordonate, metodele de sinteză și proprietățile atractive din punct de vedere al catalizei. De asemenea au fost analizate metodele de funcționalizare ale acestor materiale.

Partea experimentală

Pentru heterogenizarea complexilor organometalici pe materiale mezoporoase ordonate s-au folosit mai multe metode: fizisorbția, legarea covalentă și respectiv fizisorbția multiplă tipică catalizatorilor de tip SILP. Materialele rezultate au fost analizate folosind tehnici specifice: spectroscopie de reflectanță difuză în infraroșu cu transformată Fourier, difracție de raze X, adsorbție-desorbție a azotului, analiza termogravimetrică, analiza elementală. Toate aceste caracterizări au avut drept referință suportul pur. Ulterior catalizatorii au fost testați în reacții de hidrogenare asimetrică a iminelor. Rezultatele testelor catalitice au fost evaluate urmărind corelarea tipului de catalizator cu metoda de sinteză și eficacitatea în reacțiile studiate și posibilitatea de reciclare.

Catalizatori de tip CSILP (Chiral Supported Ionic Liquid Phase) au fost obținuți pe calea clasică prin fizisorbție. Complecșii organometalici chirali au fost dizolvați în lichide ionice și suportați pe MCM-41. Catalizatorul CSILP rezultat a fost spălat cu CH_2Cl_2 , pentru a îndepărta excesul de LI și complex chiral, și uscat sub vid.

Schematic metoda de sinteză ale catalizatorilor de tip CSILC (Chiral Supported Ionic Liquid Catalysts) este prezentată în figura 3.10.⁷

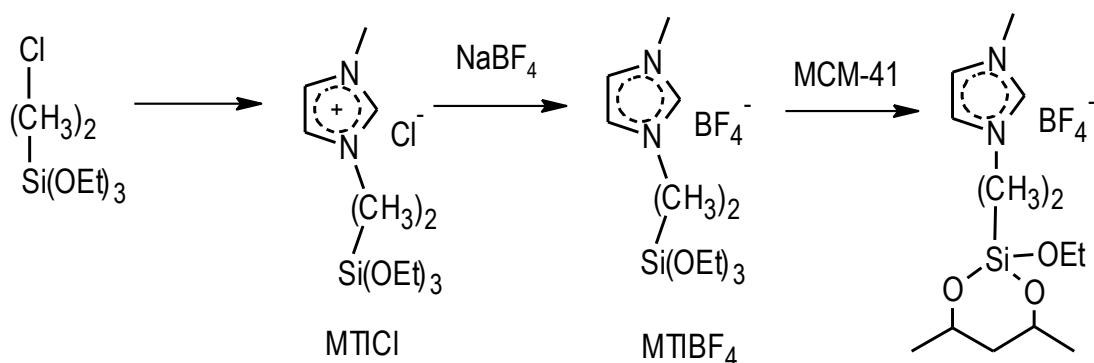


Figura 3.10: Funcționalizarea MCM-41 cu lichid ionic tetrafluoroborat de 1-metil-3-(3-trietoxisililpropil)-imidazoliu.

Funcționalizarea MCM-41 prin legături covalente a fost realizată cu ajutorul linkerului (3-aminopropil)triethoxisilan (figura 3.6).⁸

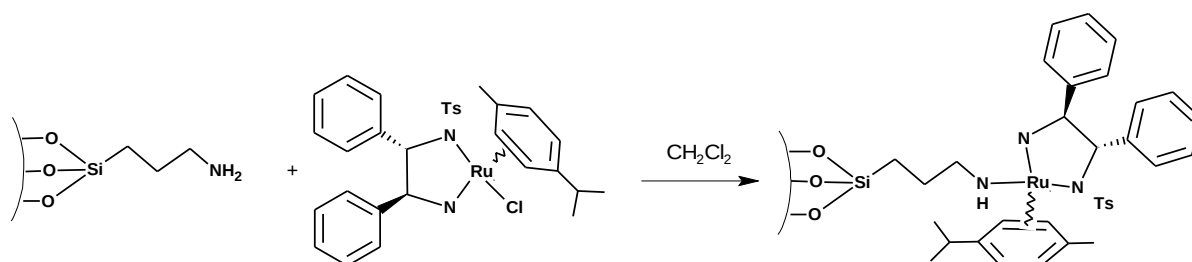


Figura 3.6: Complexul Noyori imobilizat în porii MCM-41

Caracterizările efectuate demonstrează faptul că structura mezoporoasă a materialului MCM-41 a rămas intactă după etapele de funcționalizare, fără o evidență a degradării structurii suportului.

Proprietățile texturale ale materialelor investigate indică prezența fazei lichidului ionic. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului, de tip IV, sunt specifice pentru aceste materiale mezoporoase. Difractogramele de raze X al materialului MCM-41 nefuncționalizat și susțin dovada faptului că structura simetrică hexagonală a suportului mezoporos a rămas intactă, indiferent de metoda de funcționalizare.

Analiza DRIFT a complexului $\text{RuCl}(p\text{-cimen})[(S,S)\text{-Ts-DPEN}]$ imobilizat prin fizisorbție pe MCM-41 (catalizatorul de tip SILC și SILP) a confirmat de asemenea prezența lichidului ionic $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ și a complexului $\text{RuCl}(p\text{-cimen})[(S,S)\text{-Ts-DPEN}]$ (C) (figura 3.14 și 3.15).

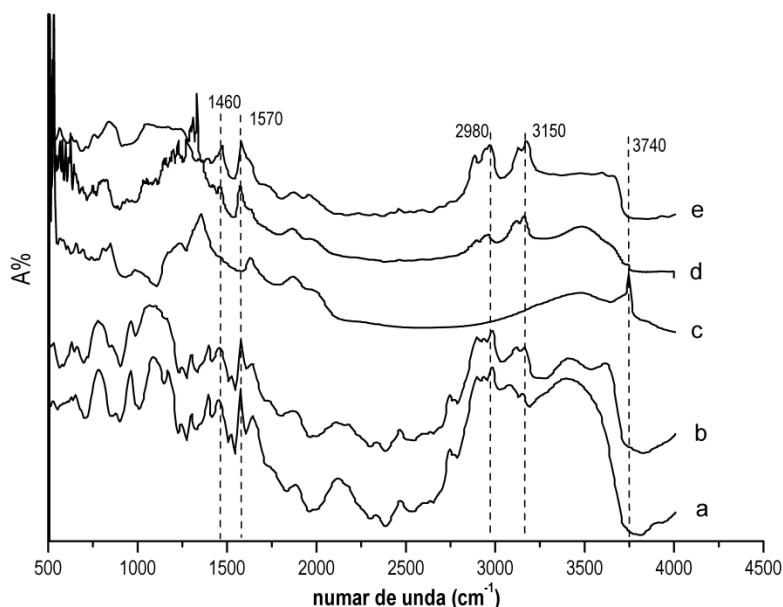


Figura 3.14: Spectrele DRIFT ale complexului lichid ionic - clorură de 1-metil-3-(3-trietoxisililpropil)-imidazoliu (MTICl) (a); tetrafluoroboratului de 1-metil-3-(3-trietoxisililpropil)-imidazoliu (b); suportului MCM-41 pur, (c); suportului MCM-41 funcționalizat cu tetrafluoroborat de 1-metil-3-(3-trietoxisililpropil)-imidazoliu, (d); catalizatorului CSILC funcționalizat cu $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]\text{-C}$ (e).

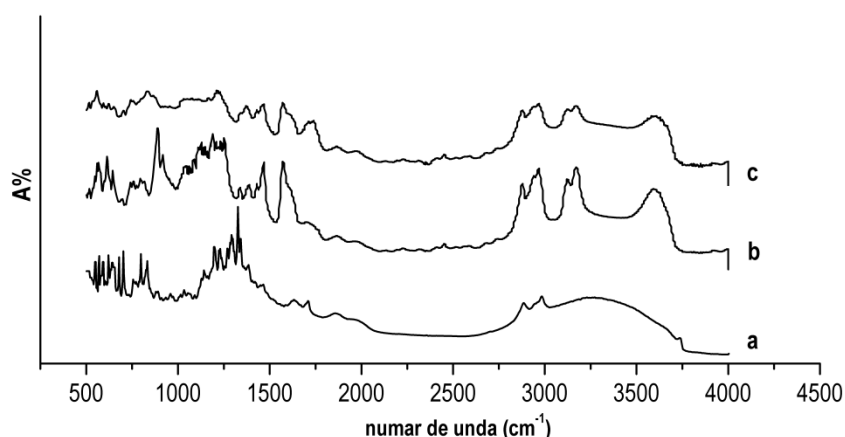


Figura 3.15: Spectrele DRIFT ale MCM-41 (a), [BMIM][BF₄]/MCM-41 (b), și [BMIM][BF₄]-C/MCM-41, adsorbit fizic, (catalizatorul CSILP) (c).

Analiza DRIFT a suportului de tip CSILC a fost completată de analiza elementală. Rezultatele obținute pentru MCM-41 pur și funcționalizat cu MTIBF₄ sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabelul 3.2: Analiza elementală a suportului MCM-41 pur și funcționalizat.

Catalizator	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
MCM-41	-	18.2	3.5	-
MTIBF ₄ / MCM-41 CSILC	2.97	8.63	1.03	-
RuOTf(<i>p</i> -cimen)[(S,S)-Ts-DPEN]/MCM-41 CSILC	6.49	22.52	2.89	0.4

Sistemele catalitice preparate au fost de asemenea investigate cu ajutorul analizei termogravimetrice combinate TG-DTA. Cea mai importantă pierdere de masă (4.12%) corespunde descompunerii entităților aminopropil. Analiza cantitativă a catalizatorilor heterogeni de tip SILP depuși pe MCM-41 a indicat faptul 45% din probă au fost descompuse în intervalul de temperatură 150-400 °C în trepte bine definite. Modificarea temperaturilor inițiale de descompunere pentru catalizatorul CSILP comparativ cu cele determinate pentru complexul imobilizat covalent, a fost atribuită prezenței unui film de lichid ionic pe suprafața MCM-41.

Rezultatele catalitice ale hidrogenării, în prezența complexilor suportați pe MCM-41 sunt discutate din punctul de vedere al conversiei substratului și *e.e.* al produsului, chemoselectivitatea fiind neschimbată în toate cazurile.

Un aspect interesant al sintezelor catalitice asimetrice îl prezintă relația nonlineară care există între puritatea optică a catalizatorului chiral și cea a produsului de reacție, raportată pentru prima

dată de către Kagan ⁹. Amplificarea chiralității produsului poate avea loc în detrimentul vitezei de formare a produsului. Cu alte cuvinte există o relație dintre viteza reacției și excesul enantiomeric. În general la excese enantiomerice mari s-au raportat conversii mici.

După cum s-a presupus sistemele omogene chirale, comparativ cu sistemele heterogene conduc la conversii mai mari. Valoarea acestor conversii a depins mult de complexul folosit. Iridiul a fost mai activ în comparație cu ruteniul. Efectul ligandului este mai puțin pronunțat față de efectul metalului, dar nu este de neglijat. În complex cu iridiu, ligandul BDPP (complex A) a condus la conversii ușor mai mici comparativ cu ligandul BINAP (complex B), excesul enantiomeric fiind determinat de natura ligandului chiral. Odată cu trecerea de la sistemul omogen la cel heterogen s-a observat o creștere a *e.e.* În mod interesant s-a demonstrat că natura LI este importantă în reacția de hidrogenare. Astfel înlocuirea [EMIM][NTf₂] cu [BMIM][BF₄] a determinat o scădere a conversiei (de la 34.5% la 11.6%) și o creștere a *e.e.* (de la 44.8% la 51.2%). În sistemele bifazice solvent/LI scăderea valorilor la reciclare a fost atribuită separării dificile a produșilor de reacție și dezactivării complexului. În cazul CSILP se poate afirma că acest efect are loc datorită leachingului. Efectul de leaching a fost confirmat de măsurători TGA și de analiza elementală.

Prin urmare atât natura suportului cât și cea a solventului sunt importante pentru prevenirea leachingului.

Înlocuirea hexanului cu *t*-BuOH, un solvent mai polar, nemiscibil cu BMIM[PF₆], a condus la *e.e.* comparabile cu reacția omogenă. La reciclări consecutive *e.e.* al produsului de reacție a scăzut cu cca. 15% după fiecare reciclare, iar conversia substratului a scăzut cu aproximativ 60%. În cazul în care s-a folosit catalizator de tip CSILC, rezultatele obținute au fost superioare reacției omogene. La reciclare conversia a scăzut considerabil, însă *e.e.* s-a menținut la o valoare de 80% după 3 cicluri catalitice.

În *t*-BuOH leachingul este mult mai redus și vizează în principal complexul metalic. În catalizatorul de tip CSILC ponderea complexului rămas după 3 cicluri catalitice este mai mare.

Hidrogenarea dimetilitaconatului a fost efectuată în prezența catalizatorilor pe bază de Rh

Performanțele catalitice ale catalizatorilor CSILP sunt mai bune în reacția de hidrogenare a dublei legături C=C comparativ cu hidrogenarea dublei legături C=N. Folosind catalizatorul CSILP cu complexul (F) în condiții de flux de hidrogen, *e.e.* rezultat a fost de 99,9%, valoarea care este mai mare decât cea obținută în reacția omogenă (91,0%). Conversia substratului a fost de cca. 4 ori mai mică utilizând catalizatorul CSILP. La reciclarea catalizatorului valoarea *e.e.* a rămas neschimbată, în timp ce conversia a scăzut la 7,5%.

CAPITOLUL IV: MATERIALE NANOSTRUCTURATE

În acest capitol au fost analizate materiale nanostructurate de tip monoliți de carbon și nanotuburi de carbon din perspectiva utilizării lor în calitate de suport. În acest scop au fost investigate proprietățile materialelor structurate pe bază de carbon și metodele de funcționalizare ale acestora.

Partea experimentală

În partea experimentală au fost investigate metode de imobilizare ale complexilor chirali prin legături covalente sau prin intermediul lichidului ionic absorbit sau grefat covalent. În acest mod s-au obținut catalizatori de tip CSILP și CSILC.

Ca suport pentru complecși chirali în faza de lichid ionic suportat și pentru imobilizarea lor covalentă s-au folosit materiale de carbon cu următoarele caracteristici: composite de carbon cu porozitate înaltă 25HF Ssp = 800 m²/g, Dp = 2.2 nm și 4F5, Ssp = 600 m²/g, Dp = 2.4 nm (Ssp = suprafața specifică, Dp = dimensiunea medie a porilor)¹⁰. Nanotuburile de carbon cu pereți multipli MWCNT achiziționate au fost preparate prin metoda depunerii chimice în stare de vapori și au prezentat chiralitate „armchair”. Diametrul nanotuburilor cu multipli pereți a fost de 5,5 nm, lungime medie de 5 μm iar numărul de pereți de la 3 la 6.

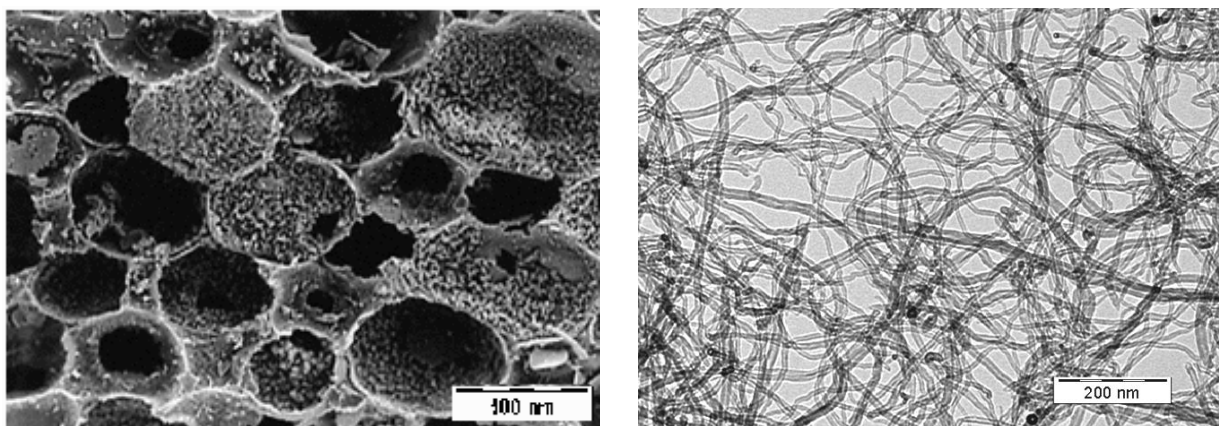


Figura 4.6: Imagini TEM pentru suporturile folosite (dreapta MWCNT, stânga monoliți de carbon)

Catalizatori de tip CSILP (Chiral Supported Ionic Liquid Phase) au fost obținuți ca și în cazul MCM-41.

Pentru realizarea sintezei catalizatorilor de tip CSILC (chiral supported ionic liquid catalysts) lichidul ionic a fost atașat de suprafața nanotuburilor de carbon prin legături covalente. Apoi

complexul chiral a fost solubilizat în stratul LI. Pentru funcționalizarea nanotuburilor de carbon s-au folosit metodele raportate ^{11, 12}. Reprezentarea schematică este dată în figura 4.8.

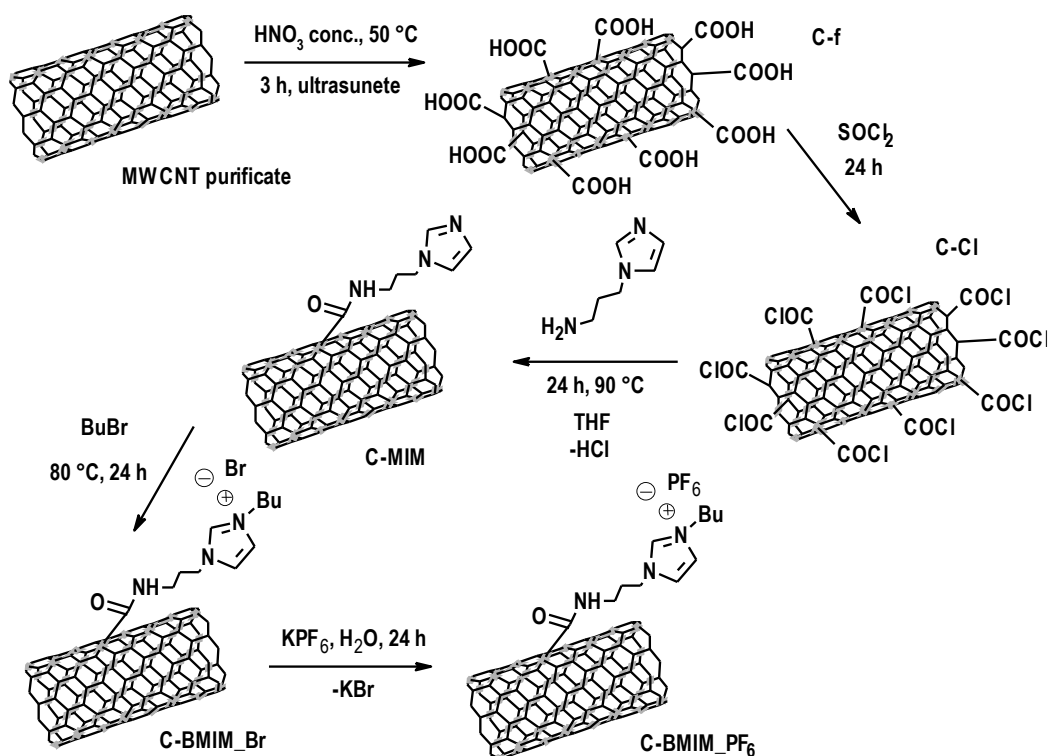
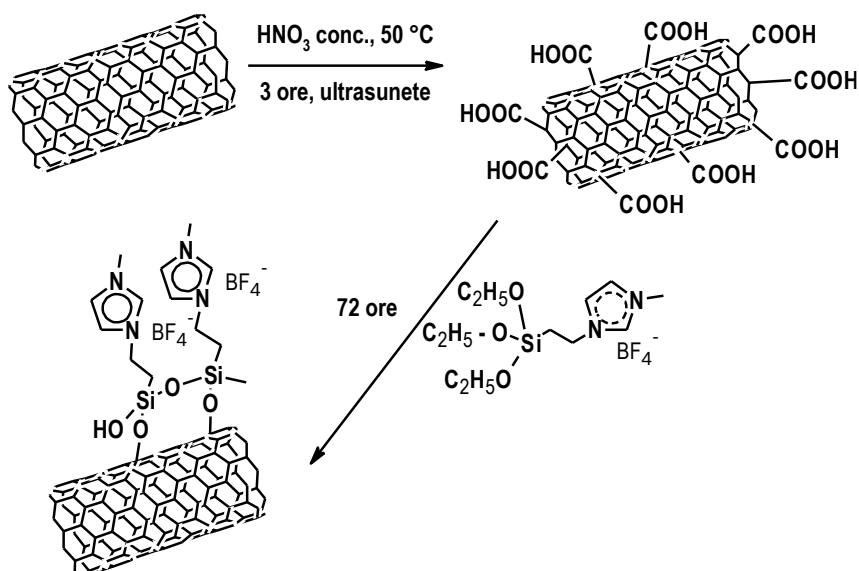


Figura 4.8: Imobilizarea [BMIM][PF₆] pe suprafața MWCNT prin legături covalente.

Un alt procedeu de obținere a catalizatorilor de tip CSILC a fost cel raportat pentru MCM-41 (figura 4.9).



RuCl(*p*-cimen)[(S,S)-Ts-DPEN] (C) a fost imobilizat pe MWCNT prin legături covalente folosind un procedeu asemănător cu procedeul raportat pentru MCM-41 (figura 4.10) ⁷.

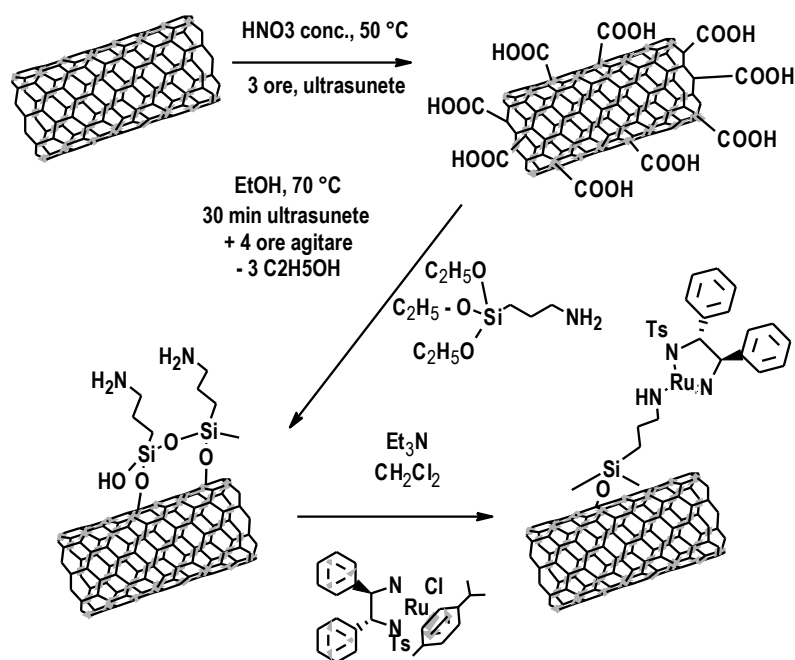


Figura 4.10: Imobilizarea $\text{RuCl}(\text{p-cimen})[(\text{S,S})\text{-Ts-DPEN}]$ pe suprafața MWCNT prin legături covalente.

Difractogramele de raze X ale materialului mezoporos 25HF sunt similare cu cele ale grafîtului și prezintă două linii de difracție la $2\theta = 23^\circ$ (d_{002}) și 43.5° (d_{100}). În acord cu datele de literatură această difractogramă corespunde monoliților de carbon parțial grafîtizați ¹³. Analiza XRD a mai sugerat că suportul 25HF este mai stabil în comparație cu 4F5.

Variația suprafeței specifice s-a corelat cu grosimea stratului de lichid ionic (pur sau care conține complexul solubilizat). Prezența lichidului ionic a condus la scăderea suprafeței specifice cu cca 33%.

Analiza termogravimetrică combinată TG-DTA a scos în evidență un comportament diferit al CSILP-urilor pe bază de carbon, comparativ cu $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]\text{-C/MCM-41}$

Profilul curbei pentru $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]\text{-C/25HF}$ (figura 4.12) a arătat că descompunerea complexului chiral începe la temperatura de 300°C și că pierderea de masă are loc într-o sigură etapă ($350\text{-}450^\circ\text{C}$).

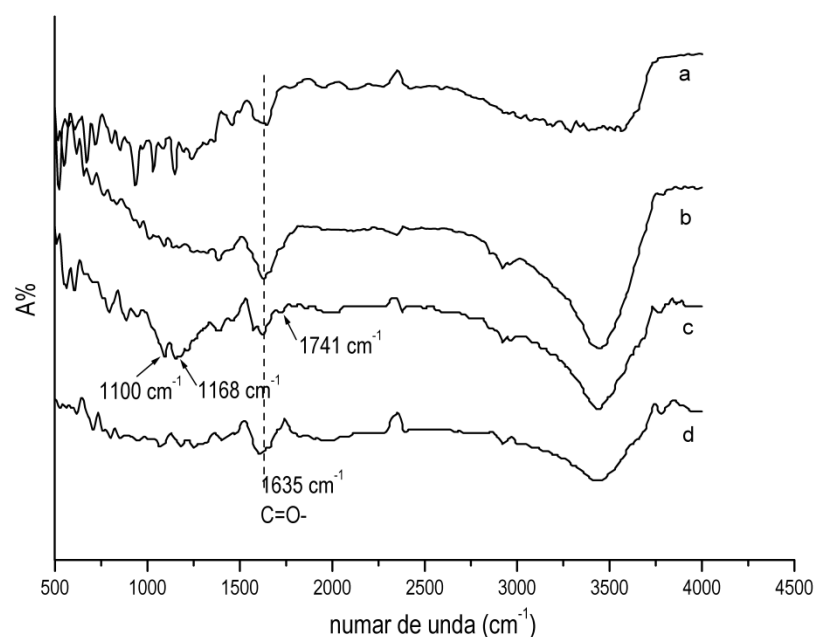


Figura 4.13: Spectrele DRIFT ale materialului MWCNT pur (a); materialului funcționalizat C-f (b); C-MIM, (c); C-BMIM-PF₆ (d)

Catalizatorii de tip CSILC, au fost caracterizați prin spectroscopie DRIFT. Spectrele sunt prezentate în figura 4.13 pentru materialul C-BMIM-PF₆.

Catalizatorul CSILC C-BMIM-PF₆ și fragmentele care îl constituie au fost caracterizați prin metoda analizei elementale. Rezultatele analizei au arătat ca Lichidul ionic a fost grefat pe suprafața NC conform protocolului folosit.

Analiza elementală a materialului C-MTI-PF₆ este prezentată în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4: Analiza elementală a catalizatorului C-MTI-PF₆ final și a fragmentelor care îl constituie.

Catalizator	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
MWCNT	-	94.20	0.14	-
C-f	0.20	89.33	0.06	-
C-MTI-BF ₄	2.517	77.443	1.07	-
RuOTf(<i>p</i> -cimen)[(S,S)-Ts-DPEN]/ C-MTI-PF ₆	6.181	48.69	3.48	0.57

Testul cel mai simplu pentru evidențierea oxidării NC îl reprezintă dispersia materialului într-un solvent organic polar. Pentru acest test cca. 10 mg de MWCNT și C-f au fost dispersate în baia cu ultrasunete în 15 mL de acetona. În figura 4.15 sunt prezentate pozele efectuate după 7 zile.



Figura 4.15: Testul de dispersie al materialului pur MWCNT, stânga, și C-f, dreapta, în acetonă, după 7 zile.

Acest test a demonstrat că materialul funcționalizat nu aglomerează datorită prezenței grupărilor OH.

În figura 4.16 sunt prezentate rezultatele analizei termogravimetrice pentru suportul pur și NC funcționalizate cu lichid ionic MTIBF₄. Pierderea de masă a materialului funcționalizat la temperatura de cca 402°C indică faptul că circa 15% lichidul ionic MTIBF₄ a fost grefat covalent pe suprafața nanotuburilor de carbon.

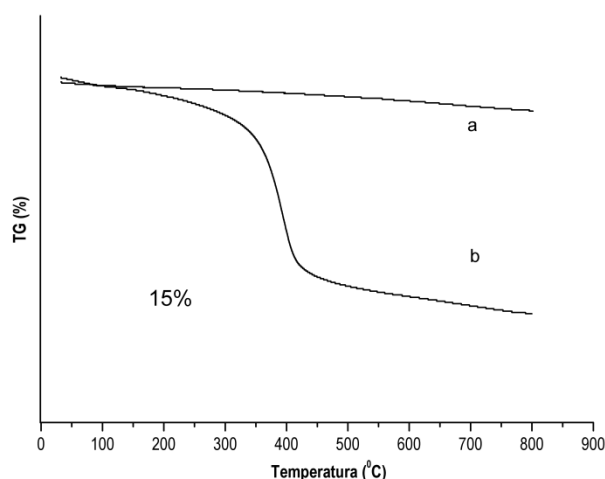


Figura 4.16: Profilul TGA pentru MWCNT (a), și materialul funcționalizat cu lichid ionic MTI-BF₄ (b).

Comparativ cu rezultatele obținute pentru MCM-41, rezultate obținute au indicat că nu doar natura lichidului ionic, complexului, substratului și solventului au importanță pentru reacțiile de hidrogenare asimetrică a iminelor. Suportul joacă de asemenea un rol deosebit pentru hidrogenări asimetrice cu catalizatori heterogeni. Înlocuirea materialului mezoporos MCM-41 cu monoliți de carbon a condus la un comportament diferit.

Catalizatorul de tip CSILC folosind ca suport nanotuburi de carbon C-BMIM-PF₆ cu pereți multipli s-a dovedit a fi mai stabil la reciclare.

Conform așteptărilor, reacția nu a avut loc în solvent nepolar – hexan. Catalizatorul CSILC C-MTI-PF₆ s-a dovedit a fi mai stabil comparativ cu C-BMIM-PF₆. Rezultatele pentru prima reacția au fost comparabile cu reacția omogenă. După reciclări consecutive conversia a scăzut la nivelul de cca. 30%, dar excesul enantiomeric a rămas constant în jurul valorii de 99,9%.

Analiza termogravimetrică și analiza elementală a catalizatorului heterogen C-BMIM[PF₆]+RuOTf(p-cimen)[(S,S)-Ts-DPEN] înainte de reacție și după 3 cicluri au demonstrat faptul că lichidul ionic rămâne fixat pe suprafața MWCNT, însă specia catalitic activă trece în soluție.

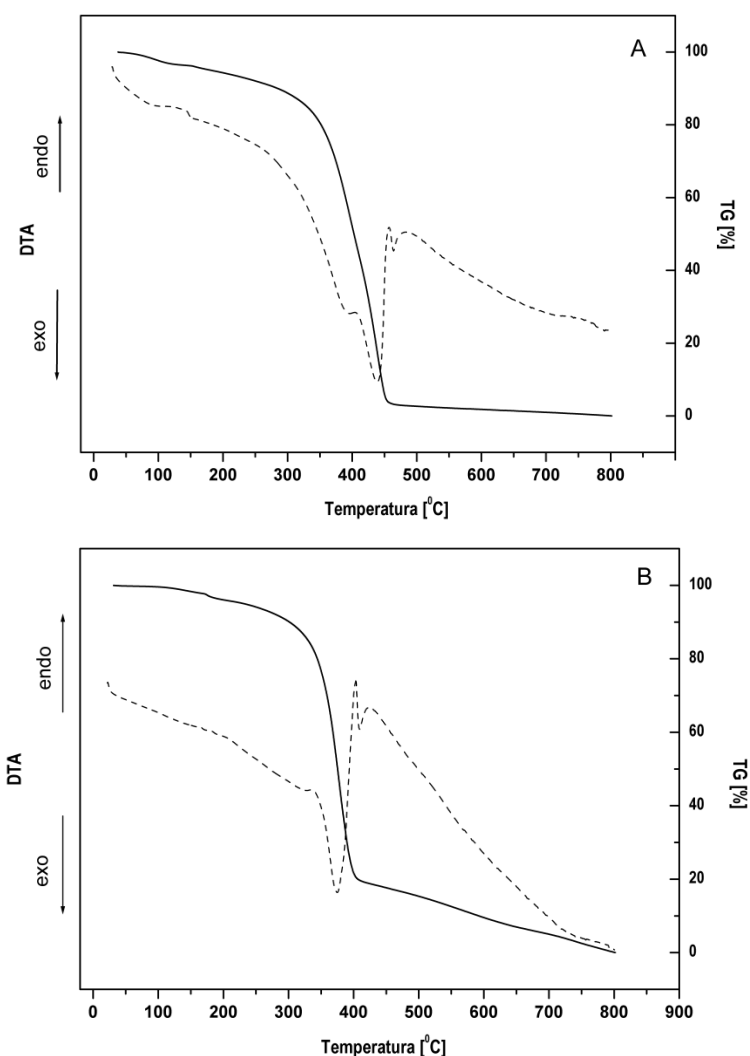


Figura 4.17: profilul TG-DTA pentru C-BMIM[PF₆]+RuOTf(p-cimen)[(S,S)-Ts-DPEN] (a), și reciclat de 2 ori C-BMIM[PF₆]+RuOTf(p-cimen)[(S,S)-Ts-DPEN] (b).

Comparând valorile obținute pentru catalizatorii CSILC cu NC cu catalizatori de tip SCILP cu MCM-41 în reacția de hidrogenare a chinaldinei s-a observat că NC prezintă un avantaj față de MCM-41. Excesele enantiomerice s-au situat la același nivel. În același timp conversiile obținute

cu suportul MCM-41 sunt mai mici după prima reacție, și scad în mod corespunzător după fiecare reciclare. Scăderea conversiei poate fi atribuită efectului de difuzie, mai dificilă în cazul MCM-41, comparativ cu NC unde complexul chiral se fixează pe suprafața solidului.

Pentru comparație a fost efectuat un test catalitic pentru hidrogenarea dimetilitaconatului.

Dimetilitaconatul a fost hidrogenat cu complexul Rh imobilizat pe NC în faza lichidului ionic cu conversia medie de 92% și *e.e.* de cca 96%. Catalizatorul a fost reciclat de cel puțin 3 ori fără o scădere considerabilă a valorilor conversiei și *e.e.* Dietileterul contribuie la o reciclare mai bună a catalizatorului fiind un solvent nemiscibil cu LI, care extrage produșii de reacție.

Bibliografie (selecție)

1. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry Theory and Practice*. Oxford University Press New York, 1998.
2. Knowles, W. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
3. James, B. R., *Catalysis Today* **1997**, *37*, 209.
4. Blaser, H.-U.; Pugin, B.; Spindler, F.; Togni, A., *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 379.
5. Parvulescu, V. I.; Hardacre, C., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
6. Giernoth, R.; Krumm, M. S., *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 989.
7. Šiklová, H.; Leitmannová, E.; Kačer, P.; Červený, L., *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *92*, 129.
8. Coman, S. M.; Florea, M.; Parvulescu, V. I.; David, V.; Medvedovici, A.; Vos, D. D.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G.; Grange, P., *Journal of Catalysis* **2007**, *249*, 359.
9. Puchot, C.; Samuel, O.; Dunach, E.; Zhao, S.; Agami, C.; Kagan, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2353.
10. Brun, N.; Prabakaran, S. R. S.; Morcrette, M.; Sanchez, C.; Pecastaings, G.; Derre, A.; Soum, A.; Deleuze, H.; Birot, M.; Backov, R., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3136.
11. Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y. W.; Choi, I. S.; Lee, S., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1546.
12. Rodriguez-Perez, L.; Pradel, C.; Serp, P.; Gomez, M.; Teuma, E., *ChemCatChem* **3** **2011**, 749.
13. Puchot, C.; Samuel, O.; Dunach, E.; Zhao, S.; Agami, C.; Kagan, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2353.

LISTA DE LUCRĂRI

Articole în reviste internaționale:

1. “*Ionic Liquid Effect on the Reversal of Configuration for the Magnesium(II) and Copper(II) Bis(oxazoline)-Catalysed Enantioselective Diels–Alder Reaction*”, Goodrich, P.; Hardacre, C.; Paun, C.; Pârvulescu, V. I.; Podolean, I., *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2473 – 2476.
2. “*Chiral supported ionic liquid phase (CSILP) catalysts for greener asymmetric hydrogenation processes*”, Podolean, I.; Hardacre, C.; Goodrich, P.; Brun, N.; Backov, R.; Coman, S.M.; Pârvulescu, V.I., *Catal. Today*, **2013**, 200, 63-73.

Comunicări la Congrese și Conferințe Internaționale:

1. „*Efficient SILP catalysis for the Enantioselective Diels–Alder Reaction*”, Goodrich, P.; Hardacre, C.; Paun, C.; Ribeiro, A.P.; Lourenco, M.J.V.; Nieto de Castro, C.A.; Parvulescu, V.I.; Podolean, I., EuropaCat IX, Catalysis for a Sustainable Word, August 30-September 4, **2009**, Salamanca, Spain, A. Corma (Eds), p. 248. (Poster)
2. “*Support Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts for an Enantioselective Diels-Alder Reaction Goodrich*”, P.; Hardacre, C.; Lourenco, M.; de Castro, C.N.; Parvulescu, V.I.; Paun, C.; Podolean, I.; Ribeiro, A., 3rd Congress on Ionic Liquids, May 31-June 4, **2009**, Cairns, Australia, D. MacFarlane and J. Pringle (Eds) p.320 (Poster)
3. “*SILP catalysts for the asymmetric hydrogenation of the C=N bond*”, Parvulescu, V.I.; Goodrich, P.; Hardacre, C.; Paun, C.; Podolean, I., 3rd Congress on Ionic Liquids, May 31-June 4, **2009**, Cairns, Australia, D. MacFarlane and J. Pringle (Eds)p. 346. (Poster)
4. “*SILP catalysts for the asymmetric hydrogenation*”, Podolean, I., Coman, S.M., Parvulescu, V.I., Leitner, W.; Hardacre, C., Green Solvents for Synthesis “Green Solvents Conference”, October 10 -October 13, **2010**, Berchtesgaden, Germany, 68.