



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat Autònoma de Barcelona

**Estudi sobre poliuretans termoplàstics i els seus
monòmers. Síntesi de triarilfosfines
carboxíliques i sulfonades**

Tesi doctoral

Tesi doctoral en Química

María de las Mercedes Cordón Acedo

2021

Directors:

Prof. Joan Carles Bayón Rueda

Dr. Daniel Herrera Miranda

Memòria presentada per aspirar al grau de Doctor per:

María de las Mercedes Cordón Acedo

Vist i plau,

Prof. Joan Carles Bayón Rueda

Dr. Daniel Herrera Miranda

Bellaterra, 21 d'abril de 2021

Índex

Preàmbul

Part 1: Estudis sobre policaprolactones i poliuretans termoplàstics

1. Introducció.....	1
1.1. Polímers: perspectiva històrica i impacte social.....	1
1.2. Poliuretans	10
2. Objectius.....	21
3. Quantificació de compostos volàtils en policaprolactones i poliuretans termoplàstics	23
4. Estudi de l'evolució dels VOC durant el procés de fabricació d'un TPU base PCL.....	41
5. Relació entre índex acidesa i la concentració de monòmer en policaprolactones.....	55
6. Policaprolactones iniciades amb polisiloxans funcionalitzats	59
7. Estudi del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzador en síntesi de polièsters.....	69
8. Anàlisi de la composició isomèrica del MDI	87
9. Part experimental.....	95

Part 2: Triarilfosfines carboxíliques i sulfonades

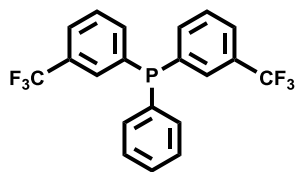
1. Introducció.....	101
2. Objectius i antecedents.....	121
3. Resultats i discussió.....	125
3.1 Síntesi de fosfines.....	125
3.2 Catàlisi	139
4. Resum i conclusions	149
5. Part experimental	151

Abreviacions

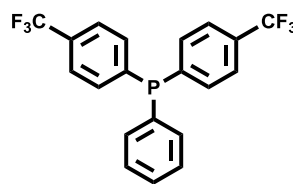
PVC	Clorur de polivinil
PNE	Parell no enllaçant
OTf	Triflat
IA	Índex d'acidesa
IOH	Índex d'hidroxil
RMN	Ressonància magnètica nuclear
TPU	Poliuretà termoplàstic
PEG	Polietilenglicol
H6XDI	1,4-bis(isocianatometil)ciclohexà
CL	ϵ -caprolactona
DCL	Dímer de ϵ -caprolactona
UV	Ultravioleta
PM	Pes molecular
VDA	Verban der deutschen Automobilindustrie
PCL	Policaprolactona
UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
VOC	Compostos orgànics volàtils
BDO	1,4- butanodiol
GC-FID	Cromatògraf de gasos amb detector d'ionització de flama
GC	Cromatografia de gasos
GC-MS	Cromatògraf de gasos amb detector d'ionització per impacte electrònic
T^a	Temperatura
BHT	Butilhidroxitolueno
DMA	Dimetilacetamida

BZF	Benzofenona
MDI	Metiledifenildiisocianat
Desv. Estd.	Desviació Estàndard
ESI	Ionización por electroespray
I+D	Investigació i desenvolupament
HALS	Amines impedides estèricament estabilitzadors de llum
PA	Poliamida
PET	Polietilentereftalat
NAFTA	Tractat de lliure comerç d'Amèrica del Nord
CEI	Comunitat estats independents
MEA	Orient mitjà i Àfrica
PUR	Poliuretà
PE-LD	Polietilè de baixa densitat
PE-HD	Polietilè d'alta densitat
DBTDL	Dibutilestanydilaureat
SAPC	Catàlisi suportada en fase aquosa
SPLC	Catàlisi suportada en fase líquida
BuLi	n-butil-litio
DME	Dimetoxietà
aq.	Aquós
eq.	Equivalents
TPPTS	Trifenilfosfinatrisulfonada
TPPDS	Trifenilfosfinadisulfonada
TPPMS	Trifenilfosfinamonosulfonada

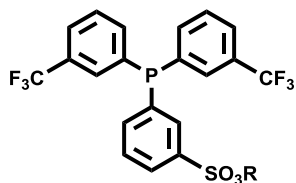
Índex estructures fosfines



PPhAr_2^{mF}

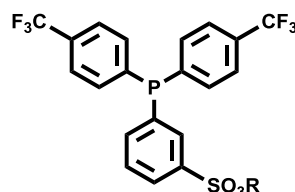


PPhAr_2^{pF}



$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$

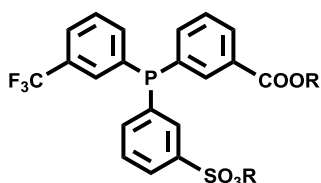
$\text{R} = \text{Na} \quad \text{NaPAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$



$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{pF}$

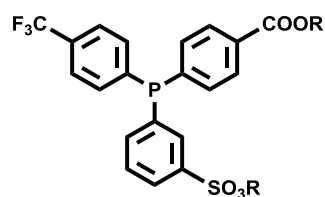
$\text{R} = \text{Na} \quad \text{NaPAr}^S\text{Ar}_2^{pF}$

(*p*-Dan2phos)



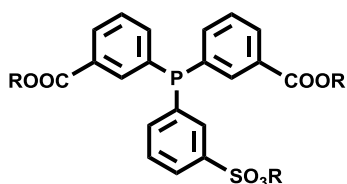
$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mF}\text{Ar}_2^{mC}$

$\text{R} = \text{Na} \quad \text{Na}_2\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mF}\text{Ar}_2^{mC}$



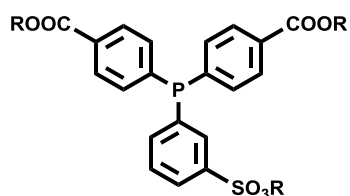
$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{pF}\text{Ar}_2^{pC}$

$\text{R} = \text{Na} \quad \text{Na}_2\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{pF}\text{Ar}_2^{pC}$



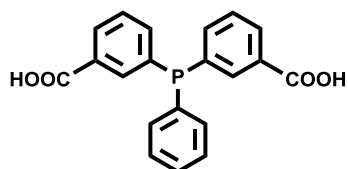
$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mC}$

$\text{R} = \text{Na} \quad \text{Na}_3\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mC}$

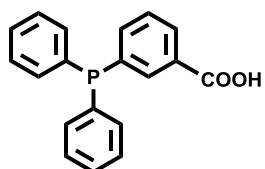


$\text{R} = \text{H} \quad \text{PAr}^S\text{Ar}_2^{pC}$

$\text{R} = \text{Na} \quad \text{Na}_3\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{pC}$



PPhAr_2^{mC}



$\text{PPh}_2\text{Ar}^{mC}$

Preàmbul

Aquesta memòria de tesi doctoral consta de dues parts ben diferenciades. La primera part descriu una sèrie d'estudis realitzats per encàrrec del departament de I+D de la planta de Lubrizol Advanced Materials ubicada a Montmeló. Aquests estudis tenien com objectiu resoldre problemes que eren rellevants pel funcionament de la planta o per millorar processos o productes de l'empresa.

La realització d'aquesta tesi ha estat possible gràcies a un contracte que finançava una posició de personal investigador en formació (PIF) i que comportava una dedicació a mitja jornada de la candidata als estudis encarregats per l'empresa. Per aquest motiu, aquests estudis s'han comptabilitzat amb una recerca de caire fonamentalment acadèmic, centrat en la preparació de noves triarilfosfines hidrosolubles, amb substituents sulfonats i carboxílics i la seva aplicació per catàlisi bifàsica. Aquest estudi constitueix la segona part d'aquesta tesi.

Part 1:

**Estudis sobre
policaprolactones i
poliuretans termoplàstics**

1 Introducció

1.1 Polímers: perspectiva històrica i impacte social

La primera referència al terme “polímer” correspon al químic Jöns Jacob Berzelius, que va introduir el terme al 1833, explicant el concepte d'un nou tipus de isomeria, que aplicava a dos compostos amb el mateix nombre relatiu d'àtoms, però diferent massa molecular.[1] Encara que l'objectiu d'aquesta definició era la justificació de la diferència de propietats entre dos compostos que tenen la mateixa fórmula, no va ser molt benvinguda.[2] El terme “polímer” torna a aparèixer cap al 1920 en l'article escrit per Arnold Holleman on la definició comença a estar més a prop del concepte actual. Holleman va descriure un polímer com la unió entre diverses molècules formant una nova substància, a partir de la que es poden obtenir les molècules originals. Al mateix període, el químic Hermann Staudinger va ser el primer en introduir al 1922 la paraula macromolècula associada a la definició de polímer. El seu concepte de polímer, que és tal i com es coneix avui dia, consisteix en la unió de diverses molècules formant així cadenes llargues d'elevat pes molecular. Aquesta visió no va ser acceptada fins a mitjans de 1930,[3] ja que la majoria de químics d'aquella època tenien com a hipòtesi que els productes com la goma natural eren agregats de partícules.[4] Finalment, la proposta de Staudinger va ser reconeguda, rebent molt posteriorment el Premi Nobel de química al 1953, “pels seus descobriments en el camp de la química macromolecular”

Tot i que la batalla conceptual sobre el concepte d'un polímer va ser molt important, particularment en la primera meitat del segle XX, feia temps que s'havien sintetitzat i desenvolupat les aplicacions de diferents materials polimèrics. Aquestes contribucions van ser el començament d'una nova època, tant a nivell científic i industrial, com per l'impacte social que la producció massiva de polímers ha produït fins al nostres dies.

Tan aviat com al 1839, la modificació del cautxú que va fer Goodyear es pot considerar un dels primers passos en el desenvolupament de polímers semisintètics. Goodyear va mesclar de forma accidental el cautxú, un polímer natural constituït per poliisoprè, amb sofre dins d'una estufa, provocant el corresponent entrecruament entre els enllaços de sofre i les insaturacions del cautxú (Figura 1.1). El resultat d'aquest accident va ser passar d'un producte enganxós i sensible al calor a un producte amb menys sensibilitat a la temperatura i amb propietats elàstiques.[5] Sorprenentment, tot això ho va fer sense tenir massa noció de química, però experimentant durant una dècada.[6]

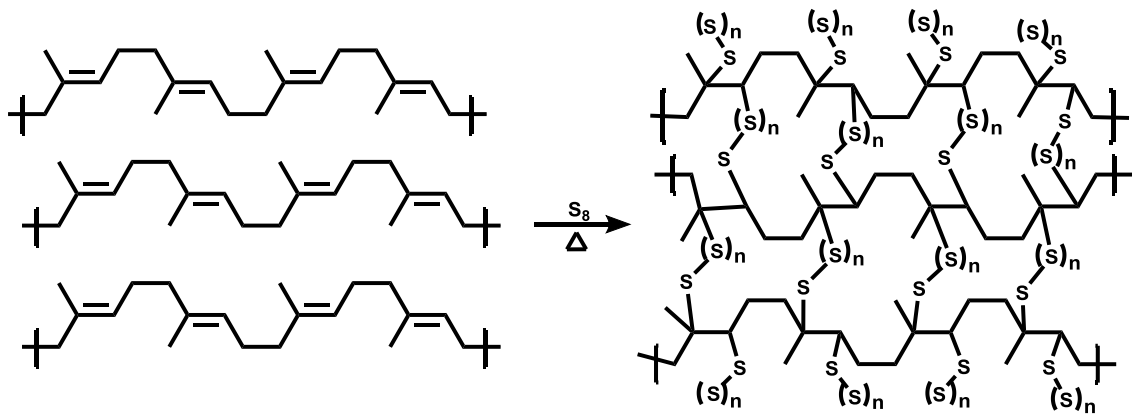


Figura 1.1.- Vulcanització de la goma natural amb sofre

Un dels primers termoplàstics que ha pogut marcar el principi de la era dels plàstics va ser el cel·luloide. Al 1850 Alexander Parkes va fer reaccionar nitrocel·lulosa i càmfora, amb el resultat de la formació d'una substància transparent i emmotllable a baixa pressió i temperatura el qual va patentar amb el nom de parkesina.[7] Però Parkes no va aconseguir que el producte tingués interès comercial fins que al 1868 John Wesley Hyatt li va comprar la patent, simplificant el procés de producció del producte i donant-li el nou nom de cel·luloide.[1] Va presentar aquest producte com a substitut del marfil per a boles de billar[7] i entre altres moltes aplicacions, va ser utilitzat com a film en la indústria cinematogràfica i en la fotografia..

Leo Baekeland va ser pioner en la cerca de polímers sintètics. Va crear un sistema per a controlar la reacció entre el fenol i el formaldehid. El fenol s'extreia de la destil·lació de la hulla i el formaldehid provenia de l'oxidació del metanol.[7] El resultat d'aquest sistema va ser la primera sèrie de resines termoestables sintètiques (Figura 1.2), la primera de les quals és la baquelita.

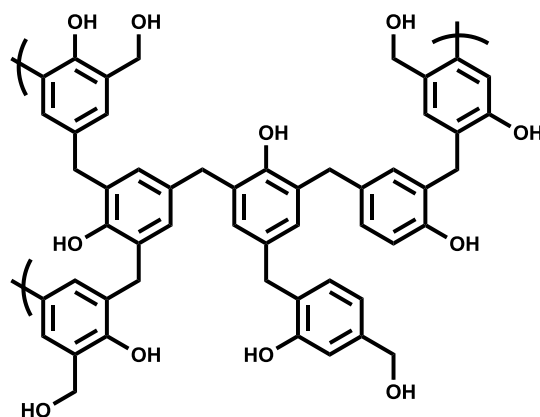


Figura 1.2.- Exemple d'un fragment de resina fenòlica

Aquestes resines es van començar a comercialitzar a partir del 1909 i van trobar ràpidament moltes aplicacions.[8] Es van utilitzar, per exemple, per al reforçament tant del cotó com del paper, per a components d'enginyeria i per a productes quotidians,

com els clàssics telèfons de baquelita. Però degut al color marronós de les resines fenol-formaldehid de Baekeland, es van anant substituint per resines incolores com urea-formaldehid o melamina-formaldehid.[7]

Dintre d'aquest auge de descobriments de polímers sintètics per a substituir polímers naturals com el cautxú, es troba el clorur de polivinil (PVC). Al 1878 Eugen Baumann va notificar canvis en les propietats físiques del clorur de vinil, una vegada exposat a la llum del sol.[9] No obstant, no va ser fins passats 30 anys que no es varen descobrir les bases de la fotopolimerització del clorur de vinil per Klatte.[10] Finalment al 1926, Ostramislenski va patentar la síntesi de pel·lícules fines de PVC a nivell industrial.[9] Aquest polímer i el seu desenvolupament amb altres productes, va ser important per l'escassetat de cautxú que hi havia durant la Segona Guerra Mundial.

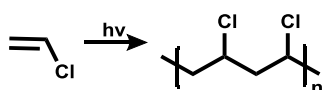


Figura 1.3.- Reacció del clorur de polivinil sota l'exposició de la llum del sol

Un altre polímer destacable és el poliestirè (Figura 1.4). La primera descripció d'aquest polímer s'atribueix a Eduard Simon al 1839. Simon va observar que després de varis mesos d'obtenir l'oli ambre, extret de la destil·lació del bàlsam vegetal anomenat estorac, es generava una massa gelatinosa, transparent i resistent com el cautxú.[1] A principis del segle XX és quan comença el desenvolupament d'aquest polímer. Un dels primers investigadors que van aconseguir trobar un ús pràctic al poliestirè van ser Abraham Kronstein al 1902 i Francis Matthews al 1911 el qual va arribar a descriure les condicions de reacció necessàries per a obtenir poliestirè amb les propietats físiques adients per substituir al cel·luloide i al cautxú dur.[11]

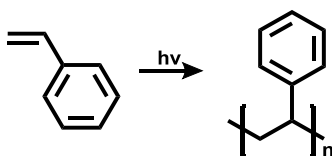


Figura 1.4.- Reacció síntesi poliestirè

Ostromislenski i Staudinger també van ser rellevants en el desenvolupament de la síntesi i industrialització del poliestirè. Al 1930 BASF, que formava part del conglomerat IG Farben, va instal·lar una planta per produir 100 tones de poliestirè anuals i al 1933 es van realitzar els primers articles de poliestirè per injecció.[12] Encara que el poliestirè tingués bones característiques, com el seu baix cost, transparència i baixa absorció de l'aigua, per algunes aplicacions no era adequat degut a la seva fragilitat.[12] Això va conduir, a finals de 1940, al desenvolupament del poliestirè d'alt impacte, i també a la preparació de copolímers. Alguns d'ells són, per exemple, l'estirè-

acrilonitril (SAN), l'estirè-divinilbenzè (S-DVB), l'estirè-anhídrid maleic (SMA) i l'acrilonitril-butadiè-estirè (ABS) entre d'altres.[13] Degut a les interessants propietats aquests materials,[12] van ser importants per a la consolidació de la indústria de polímers. Alguns d'aquests polímers es segueixen utilitzant a l'actualitat.

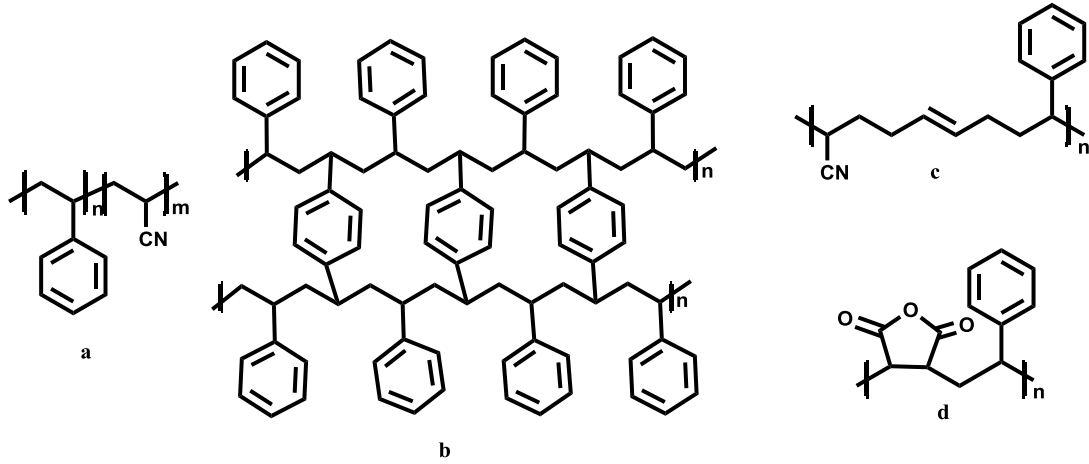


Figura 1.5.- Representacions de les estructures del polièsters: a) estirè-acrilonitril (SAN), b) estirè-divinilbenzè (S-DVB), c) acrilonitril-butadiè-estirè (ABS) i d) estirè-anhídrid maleic (SMA)

El polímers esmentats en els paràgrafs anteriors han estat rellevants per al desenvolupament de nous materials amb propietats interessants i útils per a diferents aplicacions, però el gran interès industrial pels polímers va començar realment amb el polietilè. El seu descobriment al 1933 es va produir als laboratoris Alkali Division del Imperial Chemical Industries fent reaccionar etilè i benzaldehid a altes pressions i temperatures.[7] El polietilè va ser tan revelador per ser el més versàtil que s'havia ~~havien~~ trobat fins al moment. Les propietats aïllants eren excel·lents i va ser molt útil per a la producció de cables i per a equipaments de radars. Com es pot intuir, la seva demanda va augmentar notablement durant la Segona Guerra Mundial igual que ho va fer el PVC com a substitut del cautxú i el polimetacrilat en la seva producció en làmines que va substituir al vidre en els aparells d'aviació per a la seva transparència i la seva resistència a la intempèrie.[7]

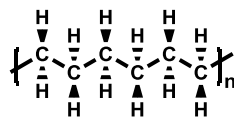


Figura 1.6.- Estructura del polietilè

A més, durant el 1941 es va descobrir la polimerització del tetrafluoroetilè que va generar interès pel seu elevat punt de fusió i les bones propietats elèctriques en un ampli rang de temperatures. Com a conseqüència al seu interès, Du Pont va començar a produir-lo a gran escala al 1947.[7]

William Carothers va ser un químic molt rellevant en el món dels polímers. Al 1929 va ser el primer en estudiar els polièsters saturats i aromàtics. Cal mencionar que fins i tot va determinar el pes molecular d'un propilenglicol amb l'àcid hexadecandioic, però aviat va desviar la seva investigació cap a les poliamides. Anys més tard, Whinfield i Dickson, a la dècada dels anys 40 del segle passat, van reinvestigar els polièsters, sintetitzant el polietilentereftalat (PET) al 1955, un material tèxtil molt important i quotidià, que és el que s'utilitza avui dia pels envasos de les ampolles de plàstic.[9]

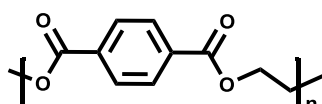


Figura 1.7.- Estructura del polietilentereftalat (PET)

Carothers, durant la seva investigació de les poliamides en els laboratoris Du Pont, va sintetitzar al 1935 el Niló 66 (Figura 1.8) que és la poliamida més emprada avui dia. A partir d'aquí es va sintetitzar una família de poliamides [14] que va patentar al 1938.[15]–[17] Aquest polímer, que va fer possible la revolució de les mitges, va ser el material utilitzat per fer els paracaigudes americans durant la Segona Guerra Mundial.[6] Quasi al mateix temps, a Alemanya Paul Schlack va desenvolupar, als laboratoris de IG Farben, la poli(ε-caprolactama) també anomenat poliamida-6, que va ser i és més conegut com a Niló 6 (Figura 1.8) i que es va començar a comercialitzar al 1939.[9] Es tracta d'una poliamida contratípus al Nilon 66 sense violar les patents de Carothers.

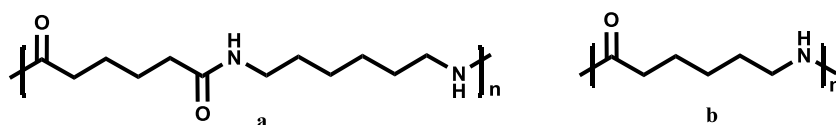


Figura 1.8.- Representació de les estructures de: a) Nilon 66 i b) Nilon6

A Alemanya, al 1937, Bayer i els seus companys van descobrir el poliuretà. Aquest treball es va realitzar com a resposta al treball de les poliamides descobertes per William Carothers.[9] Al 1947 Bayer va publicar una gran quantitat de poliuretans i poliurees, però no va ser fins al 1954 que va començar la producció comercial d'espuma de poliuretà flexible, feta amb polièster. Els poliuretans van despertar molt interès per la seva gran varietat de productes que es podien obtenir: elastòmers, espumes flexibles i rígides, adhesius, fibres i per a recobriments.[18]

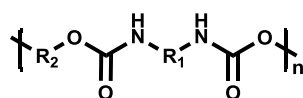


Figura 1.9.- Estructura general per a un poliuretà

L'inici de les resines epoxi va ser al 1909 quan Prileschajew va descobrir la reacció entre olefines amb l'àcid perbenzoic per a formar epòxids.[9] No obstant, les primeres síntesis de les resines no es van produir fins el 1934 i és deguda a Schlack, encara que el desenvolupament del procés de curat i la patent al 1934 corresponen a Pierre Castan, treballant per l'empresa suïssa Ciba. La patent estava basada en bisfenol A i es comercialitzava amb el nom de Araldite. L'altre científic pioner en les resines epoxi és l'americà S.O. Greenlee. Greenlee va patentar al 1938 la resina basada en bisfenol A i epiclorhidrina per la empresa Devle-Reynolds, que després va passar a mans de Shell Chemical. Encara avui dia, una de les resines epoxi de major producció és la basada en bisfenol A i epiclorhidrina.

El desenvolupament de les resines epoxi va ser molt important durant la Segona Guerra Mundial, ja que degut al força de l'adhesiu, la seva resistència tèrmica i a la corrosió, va ser molt útil per a recobriments de les embarcacions, així com per evitar curtcircuits en dispositius electrònics, provocats per la pols o la humitat.[9] (referencias mucho esta referencai. Se podria substituir o complementar con alguna otra

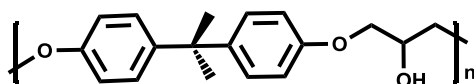


Figura 1.10.- Estructura resina epoxi composta de bisfenol A i epiclorhidrina

La gran demanda de polímers per aplicacions militars, que es va produir durant la Segona Guerra Mundial, va augmentar la producció i desenvolupament dels polímers coneguts, així com de nous. Després de la guerra, la demanda va anar en augment i es va seguir la investigació de nous polímers per a proveir de béns de consum més barats que els basats, per exemple, en metalls. No obstant, la consolidació definitiva de la indústria dels polímers no va arribar fins la dècada del 50 del passat segle, quan Karl Ziegler va poder preparar polietilè cristal·lí a baixes pressions, emprant catalitzadors de titani i trietilalumini, [7] un descobriment al que va seguir el de Giulio Natta, que va usar aquests catalitzadors per a la síntesi del polipropilè i poliestirè isotàctics (Figura 1.11).[11] Natta va introduir el concepte de tacticitat, que fa referència a l'ordenació espacial dels substituents dels polímers vinílics.[19] Aquest va ser un concepte i un progrés important, ja que les propietats físiques del polímer poden variar de forma significativament en funció de la seva tacticitat. Avui dia, el polietilè i el polipropilè són els polímers de major producció a escala global. Ziegler i Natta van ser guardonats amb el Premi Nobel de Química al 1963 "pels seus descobriments en el camp de la química y tecnologia dels polímers de alt pes molecular"

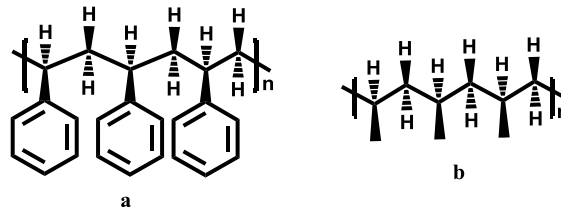
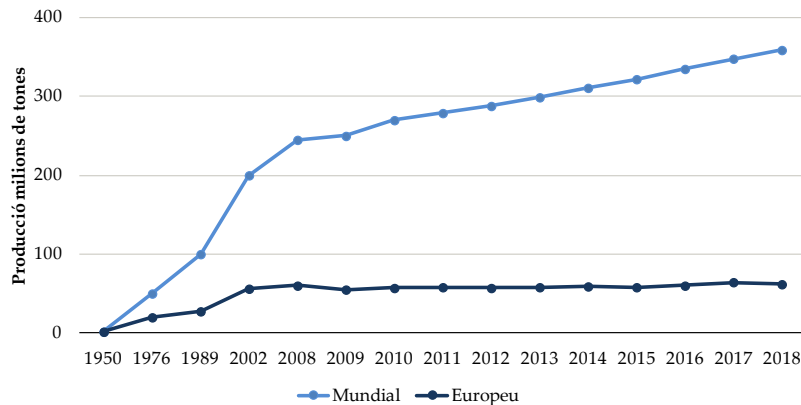
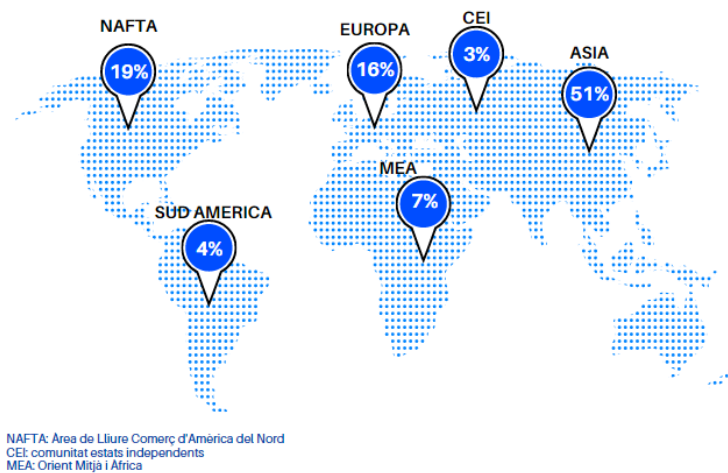


Figura 1.11.- Representació de les estructures de: a) poliestirè isotàctic i b) polipropilè isotàctic

Des dels anys 50 del passat segle, fins l'actualitat la producció mundial de polímers no ha parat de créixer, (jo lo diria figura). Aquest augment de la producció s'ha vist reforçat en els darrers vint anys pel creixement accelerat de la producció en els països de la regió Àsia-Pacífic i de l'Orient Mitjà. De fet, la producció d'Àsia-Pacífic correspon actualment a la meitat de la producció mundial segons la Europe Plastics al 2018.[ref link] Figura xx]



Gràfica 1.1.- Producció polímers des de 1950 fins al 2018. Gràfica extreta de statista.com (se puede usar libremente?)



Gràfica 1.2.- Distribució global de la producció de plàstics al 2019. No estan inclosos les fibres de PET, PA ni poliacríliques. Dades extretes de Plastics Europe

Com s'ha explicat anteriorment, els polímers s'utilitzen per a aplicacions diverses i no totes les aplicacions tenen la mateixa demanda. En la Gràfica 1.3 es pot observar que la major demanda de plàstic a nivell mundial es troba en el empaquetatge. És una dada que no hauria de sorprendre, ja que la gran majoria dels envasos dels productes en el mercat contenen plàstic.



Gràfica 1.3.- Demanda de plàstics en Europa separat per segments en el 2019. Dades extretes de Plastics Europe [ref]

La gran quantitat de polímers que es produeixen avui dia corresponen a una enorme varietat de materials amb diferents característiques i aplicacions. La classificació més clàssica dels polímers els divideix en dos grans grups: termoplàstic i termoestables (que freqüentment s'anomenen pel seu nom anglosaxó de "thermosets"). Els termoplàstics són els plàstics que una vegada formats poden fondre sense trencar la seva estructura molecular covalent, per tornar a solidificar sense perdre les propietats. Són exemple de polímers termoplàstics el polietilè, polipropilè, clorur de polivinil, poliestirè, polièsters i poliamides. S'anomenen polímer termoestables els que una vegada produïts no es poden tornar a escalfar per emmotllar sense que es degradin, es a dir descomponen abans de fondre. Són exemples d'aquets materials, per exemple els poliuretans, polièsters insaturats, resines epoxi, silicones, i resines fenòliques (fenol-formaldehid).

La present tesi doctoral s'ha realitzat al grup Catàlisi Homogènia de la Universitat Autònoma de Barcelona, que col·labora amb l'empresa Lubrizol Advanced Materials, que és una divisió de Lubrizol Corporation. Aquesta empresa és un proveïdor de productes químics per a aplicacions especialitzades, com per exemple, el sector del transport, industrial i de consum. Lubrizol està dividida en dos segments comercials, que es reparteixen la varietat de productes químics fabricats per la Corporació.

Lubrizol Additives	Lubrizol Advanced Materials
Productes químics aftermarket	Sistemes de canonades de clorur de polivinil clorat (CPVC)
Additius per a olis de motor	Electrònica
Additius per a benzina i diesel	Polímers de enginyeria (TPU)
Additius per a lubricants industrials	Ingredients i additius per a productes de cura personal
Modificadors de viscositat	Productes farmacèutics
	Dispositius mèdics

Lubrizol en 2016 va generar 6,5 mil milions en ingressos i té aproximadament una plantilla de 8300 persones en tot el món. El seu negoci ha crescut a través d'una sèrie d'adquisicions i associacions en els últims anys entre les quals es troben les següents seues catalanes:

Merquinsa va ser adquirida per Lubrizol Corporation al novembre de 2011 donant a la seu el nom de Lubrizol Montmeló. Aquesta seu forma part de Lubrizol Advanced Materials Spain S.L. i està centrada en la producció de poliuretans termoplàstics destinats a diferents aplicacions . Els seus productes són exportats a més de quaranta països.

A Gavà es troba Lipotec, Lipofoods i Diverdrugs. És un altra empresa adquirida per Lubrizol a l'any 2012. Aquesta planta és dedica la producció de productes per a la indústria farmacèutica i cosmètica.

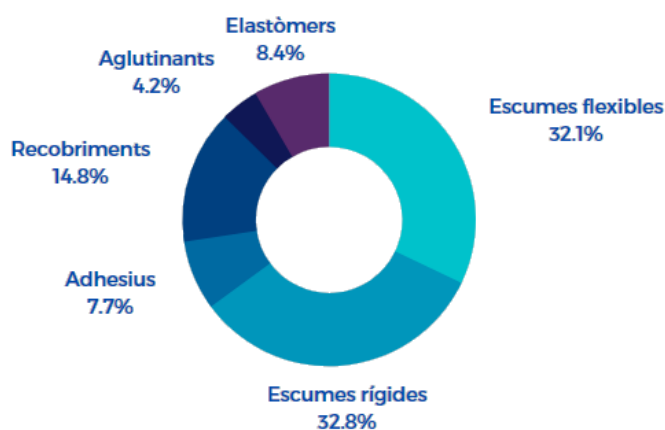
L'altra seu a Catalunya és Lubrizol-Sant Cugat. Aquesta planta produeix polímers acrílics amb base d'aigua o de dissolvent, per aplicacions en pintures i recobriments i etiquetatge.

La primera part descrita en aquesta memòria de tesi doctoral s'ha realitzat en col·laboració amb el despertament de I+D de la planta de Lubrizol a Montmeló. Aquesta instal·lació té 55 anys d'experiència en poliuretans termoplàstics (TPU) especials el quals van destinats al mercat de roba esportiva, calçat, smartphones, recobriments de cables, canonades, impressions 3D i adhesius. Per aquest motiu, la segona part d'aquesta introducció està focalitzada en l'àrea dels poliuretans.

1.2 Poliuretans

Els poliuretans són un tipus de polímers de gran interès industrial a causa de l'amplia varietat de materials que es poden produir per la formació de grups carbamat, també anomenats uretans, mitjançant la reacció d'alcohols amb isocianats. Entre aquests productes es pot fer esment a l'aïllament en els edificis, matalassos, pintures, implants mèdics, soles de sabates, adhesius, recobriments i elastòmers. Aquest ampli ventall de productes és possible per la diversitat de monòmers disponibles, així com per la diversitat de propietats mecàniques i tèrmiques dels materials obtinguts.

Els poliuretans es poden classificar, segons el seu comportament front la temperatura, en poliuretans termoplàstics o termoestables. Aquests materials també es poden classificar atenent a les propietats mecàniques del material. D'acord amb aquesta classificació, Gràfica 1.4., els materials es poden dividir en escumes rígides i flexibles, recobriments, elastòmers, adhesius i aglutinants.



Gràfica 1.4.- Distribució de la producció de poliuretans l'any 2017

Les escumes rígides són emprades com l'aïllament tèrmic i acústic. Existeix una demanda creixent d'aquests materials per l'estalvi energètic que suposa emprar-los en la construcció en la forma de panells o omplir o recobrint les superfícies a aïllar.

Les escumes flexibles són l'altre aplicació important i es diferencien de les anteriors en que la cel·la que es forma en el reticulat del material està oberta i no tancada, com requereix un bon aïllament. Amb les espumes flexibles es fabriquen, per exemple catifes, matalassos, seients dels automòbils o materials per empaquetatges.

Els adhesius són una altra important aplicació dels poliuretans. Els poliuretans usats com adhesius són termoplàstics, que poden mostrar bona resistència química i també mantenir les propietats a baixes temperatures, si s'usen els monòmers adients.

Els recobriments s'utilitzen per a millorar les propietats de la superfície del producte. Aquestes poden ser propietats mecàniques, com és el cas de l'aplicació en mobiliari o

en parquet, en que s'aplica per a millorar la resistència al ratllat, a la degradació per l'exposició de la radiació UV o per les propietats estètiques, com pot ser aportar opacitat o brillantor a la superfície del producte, que poden aportar a les superfícies.

Els aglutinants milloren l'adherència i la homogeneïtzació tant dels pigments en les pintures com dels additius necessaris per a l'aplicació final. També atorguen més adherència en les superfícies en aplicar el producte.

La majoria dels poliuretans de tipus elastòmer són termoestables i gràcies a la possibilitat de modular les seves propietats en un interval relativament ampli, sovint competeixen amb avantatge amb altres *engineering polymers*, com les poliamides. Amb poliuretans termoplàstics (TPU), i mitjançant les tècniques habituals d'injecció o extrusió, es poden fabricar una gran diversitat de productes com les soles de sabates, taules de surf, muntures d'ulleres, peces interiors dels cotxes, botes d'esquí o canonades flexibles, per esmentar-ne alguns. Són materials interessants per la seva lleugeresa i estabilitat en un interval de temperatures relativament ampli. Depenent dels monòmers emprats, poden ser també resistents a la radiació UV, fet que els habilita per aplicacions externes (*outdoor*).

Els poliuretans estan formats per monòmers units majoritàriament per grups uretà, Figura 1.1. Aquest monòmers són essencialment diisocianats i poliols, essent aquests darrers majoritàriament polièters o polièsters

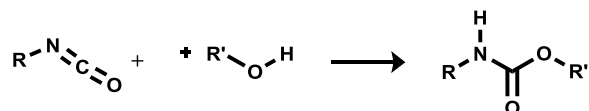


Figura 1.12.- Reacció formació grup funcional uretà

Per obtenir la cadena polimèrica de poliuretà és indispensable que els reactius de partida siguin, com a mínim, bifuncionals. Si no superen aquesta funcionalitat, s'obtenen materials termoplàstics (TPU), com els elastòmers abans esmentats. Per contra, si algun dels monòmers mostren funcionalitat superiors a dos s'obtenen materials termoestables, com les espumes abans esmentades. A banda dels monòmers, però no menys important, és l'addició de catalitzadors, estenedors i additius per a aconseguir les propietats adients per a l'aplicació final.

1.3 Diisocianats

Els monòmers més característics del poliuretans son els isocianats. Aquests productes s'obtenen per reacció d'amines amb fosgè. Donada la toxicitat d'aquest darrer reactiu i de la majoria d'isocianats, la producció d'aquests monòmers requereix d'instal·lacions d'especial seguretat, que només es troben en algunes empreses. Comercialment això significa que la producció d'aquests monòmers està restringida a un nombre limitat de companyies.

Hi han dos tipus de diisocianats, depenent de l'estructura de l'esquelet, els alifàtics i els aromàtics. Els diisocianats alifàtics més utilitzats industrialment són el 1,6-hexametilendiisocianat (HDI), el isoforonadiisocianat (IPDI) i el diciclohexilmetà-4,4'-diisocianat (H12MDI) (Figura 1.13). Els diisocianats alifàtics són menys reactius que els aromàtics, són més cars i aporten en general pitjors propietats mecàniques, com per exemple a la tracció. En canvi, són més resistent a l'exposició de la radiació UV i, per tant, no pateixen l'engrogiment observat amb els poliuretans d'isocianats aromàtics quan són exposats a llum solar, un efecte que limita l'ús d'aquests darrers a algunes aplicacions, com per exemple els recobriments exteriors. Aquest engrogiment és degut a una proliferació de reaccions d'oxidació, en les que es formen cromòfors que contenen grups quinona-imida. A més, segons les longituds d'ona incidents sobre el material, també poden provocar altres tipus de reaccions com la reorganització de Fries, la qual provoca una modificació en l'estructura, afectant també a les propietats mecàniques del producte.[1]

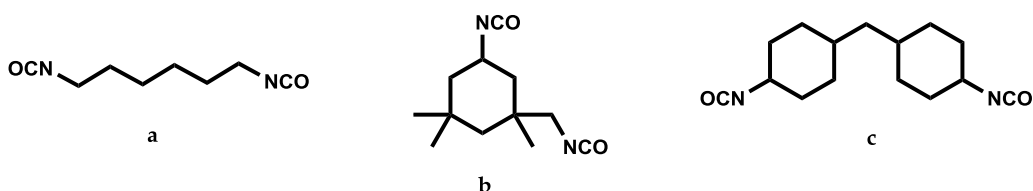


Figura 1.13.- Estructura d'alguns diisocianats alifàtics: a) HDI, b)IPDI i c) H12MDI

Per altra banda, els isocianats aromàtics més utilitzats a escala industrial són el toluèdiisocianat (TDI) i el 4,4'-metiledifenildiisocianat (MDI). El TDI industrial s'obté com a mescla de dos isòmers, el 2,4-TDI i 2,6-TDI (Figura 1.14), [2] essent l'isòmer 2,4-TDI el més interessant per a la producció de poliuretans i, per aquest motiu, es troba al mercat en forma pura. A més, es comercialitzen mescles dels dos isòmers de TDI, en diferent proporció, TDI-65/35 o TDI-80/20. La majoria de la producció de TDI està destinada a la producció d'espumes flexibles de poliuretà. Encara que la pressió de vapor de TDI és major que el MDI, el que suposa un major risc donada la seva toxicitat, el TDI té l'avantatge de ser més resistent a la humitat.

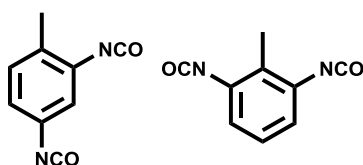


Figura 1.14.- Isòmers del diisocianat aromàtic TDI

Respecte el MDI, els dos grups isocianats que conté la seva estructura poden estar en posició *orto* o *para* respecte al metilè. Com a conseqüència, existeixen tres isòmers diferents: 4,4'-MDI, 2,4'-MDI i 2,2'-MDI, representats en la Figura 1.15.

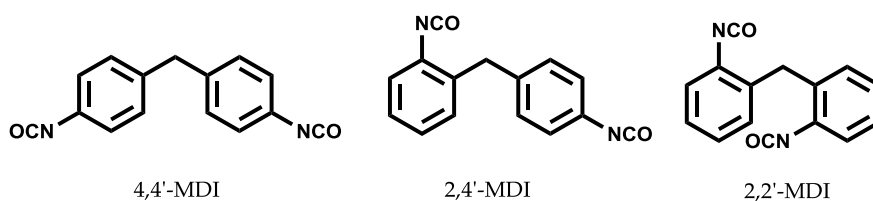


Figura 1.15.- Isòmers del diisocianat aromàtic MDI

L'isòmer més interessant per a la indústria és el 4,4'-MDI degut a que la reactivitat del grup isocianat és major en posició *para* per les mateixes raons estèriques que en el cas dels isòmers del TDI.[3] El MDI es comercialitza en la forma de diverses mescles d'isòmers, que mostren, per tant, diferent reactivitat. Tots els isòmers del MDI provenen del MDI polimèric (Figura 1.16), el qual consisteix en una mescla dels tres isòmers abans esmentats i d'oligòmers de MDI de tres a cinc anells aromàtics. L'obtenció d'aquests oligòmers deriva de la condensació de dos o més anells d'anilina amb formaldehid, que posteriorment es fa reaccionar amb fosgè. A temperatura ambient el MDI polimèric és un líquid viscos i de color marró fosc. A partir del cru de la reacció amb fosgè, la mescla amb diferent proporció de diisocianats, que són les utilitzades per termoplàstics, s'obtenen per destil·lació fraccionada. El MDI polimèric troba aplicació en la indústria d'escumes i altres materials termoestables.

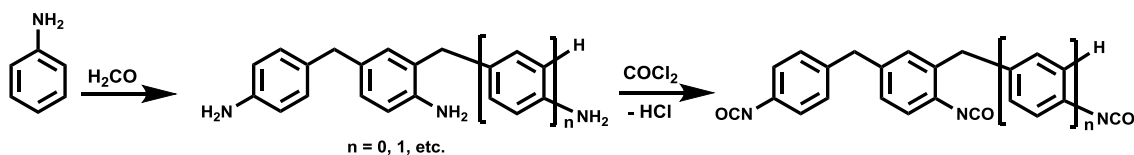


Figura 1.16.- Síntesi i estructura del MDI polimèric

1.4 Poliols

Els poliols més freqüentment emprats a la indústria de poliuretans són els polièsters i els polièters, tot i que es coneixen d'altres com els poliacrilats o els policarbonats. Els polièters es varen començar a comercialitzar a finals de la dècada dels 50 per DuPont, BASF i Dow. Des de llavors, i per ser econòmicament més assequibles que altres poliols, s'han anat consolidant en la indústria de poliuretans, copant el 70% del mercat dels poliols, seguits dels polièster amb 20% de quota de mercat. És important remarcar que les propietats del polioli, com l'estructura química, l'índex d'hidroxil, la funcionalitat i la distribució de pesos moleculars són molt importants per a les característiques finals del poliuretà.

Els poliuretans formats amb polièsters tendeixen a ser més resistents a la tracció, l'abració i la flexió que els polièters, però amb l'inconvenient de que els darrers són més resistents a la hidròlisi. La sensibilitat a la hidròlisi dels polièsters pot reduir-se amb l'ús d'àcids dicarboxílics, i teòricament diols, amb cadena alifàtica llarga, com per exemple l'àcid sebàcic (decandioic), per tal de disminuir la densitat de grups hidrolitzables al llarg de la cadena.

A més dels polièsters formats a partir de diàcids i diols, o alcohols amb major funcionalitat per a la preparació de poliuretans termoestables, hi ha altra tipus de polièsters preparats a través del mecanisme d'obertura d'anell. L'exemple més conegut són les policaprolactones. Aquestes presenten millor resistència a la humitat i menor viscositat que el seu homòleg polièster d'àcid adípic i 1,6-hexandiol.[4]

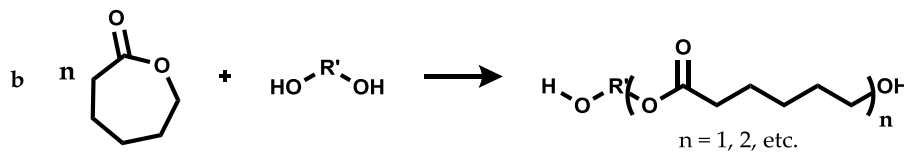
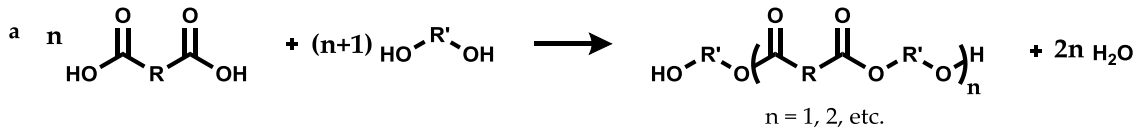


Figura 1.17.- Reacció de formació de a) polièsters de diàcid i diol; b) policaprolactona iniciada amb diol

Els polièsters utilitzats per a la formació de poliuretans són polímers de l'òxid d'etilè, de l'òxid de propilè o del tetrahidrofurà, en els que l'iniciador utilitzat és un diol bifuncional, freqüentment de cadena curta. Per augmentar la funcionalitat del polièster s'utilitzen com iniciadors alcohols de funcionalitat major que dos, com per exemple la glicerina.

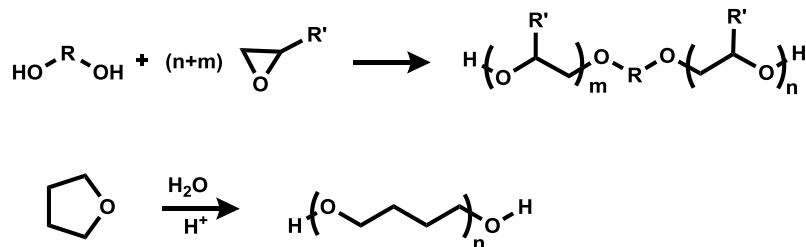


Figura 1.18.- Reaccions de formació de polièsters diols

1.5 Estenedors i agents reticulants

L'estenedor és un altre dels monòmers importants per a la formació de poliuretans. Aquests monòmers consisteixen en compostos bifuncionals de pes molecular baix com és el cas del etilenglicol, el 1,4-butandiol o, en alguns casos diamines, com l'etilendiamina, Figura 1.8, tot i que en sentit estricte, amb aquest últim tipus, ja no es formaria un grup uretà, sinó una urea. L'estenedor reacciona amb el diisocianat formant segments amb diversos grups uretà molt pròxims, que interaccionen entre cadenes formant ponts d'hidrogen, en el que s'anomena el segment dur o *hard segment*, en l'argot dels poliuretans, que és el que proporciona rigidesa al poliuretà.

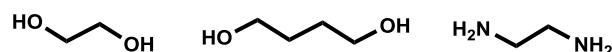


Figura 1.19.- Estructures dels estenedors etilenglicol i etilendiamina

A més, l'addició d'agents reticulants, que són similars als estenedors, però amb funcionalitat superior a dos també són utilitzats per atorgar entrecreuament a l'estructura del poliuretà. En són exemples d'aquests monòmers el pentaeritritol, la trietanolamina o el trimetilolpropà, Figura 1.20.

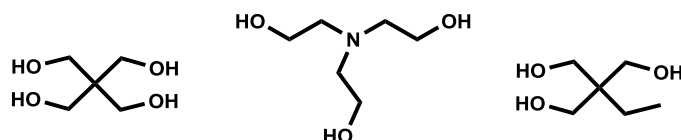


Figura 1.20.- Estructures agents reticulants

1.6 Catalitzadors

És important remarcar la importància dels catalitzadors per a l'obtenció de les propietats desitjades del producte final, ja que la velocitat amb la que es produeix la reacció dels diols pot afectar significativament les propietats del material produït. Per exemple, en el cas de les escumes, si s'addiciona un catalitzador que augmenta de forma considerable la velocitat d'entrecreuament, es dificulta la dispersió dels gasos i per tant el material no s'expandeix de manera homogènia per a formar l'escuma desitjada.

Un dels catalitzadors emprats per a la síntesi de poliuretans són les amines terciàries, bis(2-dimetilaminoetil)èter (Figura 1.21). Les amines faciliten la reacció dels grups isocianat amb els hidroxil o amb l'aigua, sovint emprada en la formulació d'escumes. Els compostos organometàl·lics d'estany també són utilitzats per a la catàlisi selectiva de la formació del grup uretà amb alcohols, en particular quan es vol evitar la reacció amb les traces d'aigua que puguin contenir els reactius. Aquesta és la situació en la preparació de poliuretans termoplàstics, com en el cas dels elastòmers. Un dels catalitzadors més comuns d'aquest tipus és el dibutil dilaureat d'estany (DBTDL) (Figura 1.21) encara que tant aquest com la majoria dels catalitzadors d'estany són inestables a la hidròlisi. D'altra banda, no tots els compostos organometàl·lics d'estany són aptes al seu ús com catalitzadors, en particular si el material està destinat a aplicacions alimentàries o mèdiques, a causa de la seva elevada toxicitat. Es coneixen també altres catalitzadors d'ús menys freqüent, com alguns complexos amb zirconi, que són més selectius que els catalitzadors d'estany per la reacció de formació de grups uretà a partir d'alcohols. [4]

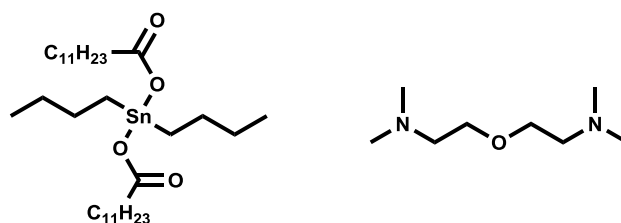


Figura 1.21.- Estructures de catalitzadors emprats per a la síntesi de poliuretans. Esquerra: dibutil dilaureat d'estany (DBTDL). Dreta: bis(2-dimetilaminoetil)èter

1.7 Altres components

En la formació de poliuretans sovint el grup uretà no és l'únic grup funcional que es forma en el procés de condensació. Segons les condicions de la reacció, els reactius i la proporció entre ells, es poden formar altres grups funcionals com urees, biurets, al·lofanats, isocianurats, etc., els quals si es produeixen de manera controlada i deliberada poden aportar al producte final propietats interessants per a la seva aplicació. (Figura 1.22).

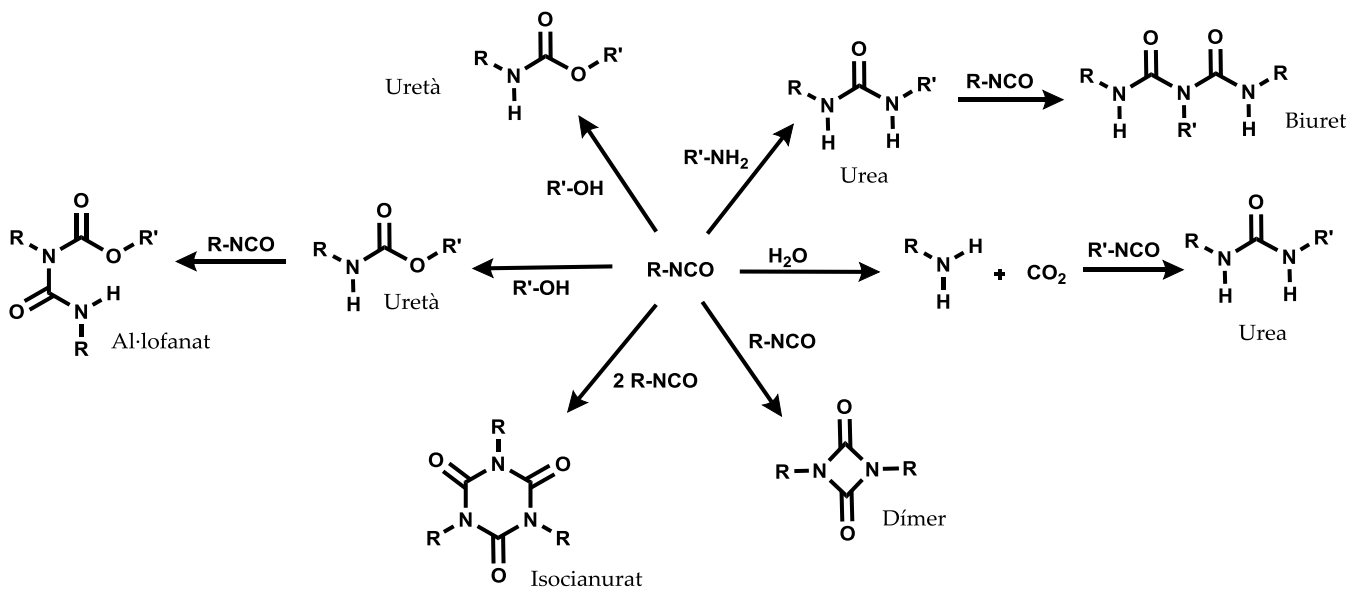


Figura 1.22.- Reaccions de formació d'altres compostos que poden estar presents en poliuretans (Merche massa ampla s'ha de reduir als marges)

Com s'observa a la Figura 1.22, el grup isocianat també reacciona amb amines, com és el cas de l'estenedor etilendiamina, formant un grup urea substituït. A l'hora d'emprar amina en la formació de poliuretans, cal tenir present que són més reactives amb el grup isocianat que els grups hidroxil dels polièsters o polièters.

La reacció de l'aigua amb el grup isocianat és important per a la formació d'escumes, ja que es desprèn diòxid de carboni que és responsable de la formació de les cel·les del material, però aquesta és una reacció indesitjable per la resta de poliuretans, com per exemple els destinats a recobriments o elastòmers. Per aquest motiu, per a segons quins productes és important extreure la humitat que poden tenir els reactius de partida. A més, el segon producte procedent d'aquesta reacció és una amina la qual reacciona fàcilment amb un altre grup isocianat per a formar grups urees substituïdes. Per tant, a partir d'una molècula d'aigua es consumeixen dos grups d'isocianat (Figura 1.22).

Altres grups funcionals que es poden formar, si la temperatura de reacció és superior a $110^{\circ}C$ i hi ha un excés de diisocianat, són els grups al·lofanats o biuret que es

produeixen per reacció reversible del grup isocianat amb un grup uretà o un grup urea, respectivament.

Els diisocianats també poden condensar per formar el corresponent dímer, que conté un anell de quatre baules anomenat uretdiona. S'han descrit els dímers de MDI, del 2,4-TDI i del IPDI.[5]

La formació de trímers de isocianats també és factible amb un excés significatiu de diisocianat en la formulació del poliuretà. Degut a aquest excés es forma un heterocicle de sis àtoms anomenat isocianurat i que mostra una bona estabilitat tèrmica i resistència a la hidròlisis. La formació de trímers augmenta l'entrecreuament i ramificació de l'estructura del producte, la qual cosa el fa adient per a la formació d'espumes rígides i també per adhesius estables a temperatures elevades.

1.8 Estructura dels poliuretans

Els poliuretans es caracteritzen per presentar una estructura molecular amb dos dominis, també anomenats segments o blocs; a saber, el segment tou i el segment dur. En el segment dur es troben grups uretà molt pròxims entre ells; es pot visualitzar com un polímer de diisocianat i estenedor. Aquesta proximitat afavoreix una elevada densitat d'enllaços d'hidrogen entre cadenes o dins de la pròpia cadena per plegaments e la mateixa. Per contra, en el segment tou domina més la presència del poliòl emprat en la síntesi. Això fa que els grups uretà estiguin separats per la cadena del poliòl i d'aquesta forma disminueixi la densitat d'enllaços d'hidrogen entre cadenes.(Figura 1.23) La proporció d'aquests segments es pot controlar mitjançant la formulació i és determinant en les propietats el polímer, tot i que altres aspectes, com el grau de segregació de segments també influeix en aquestes propietats.

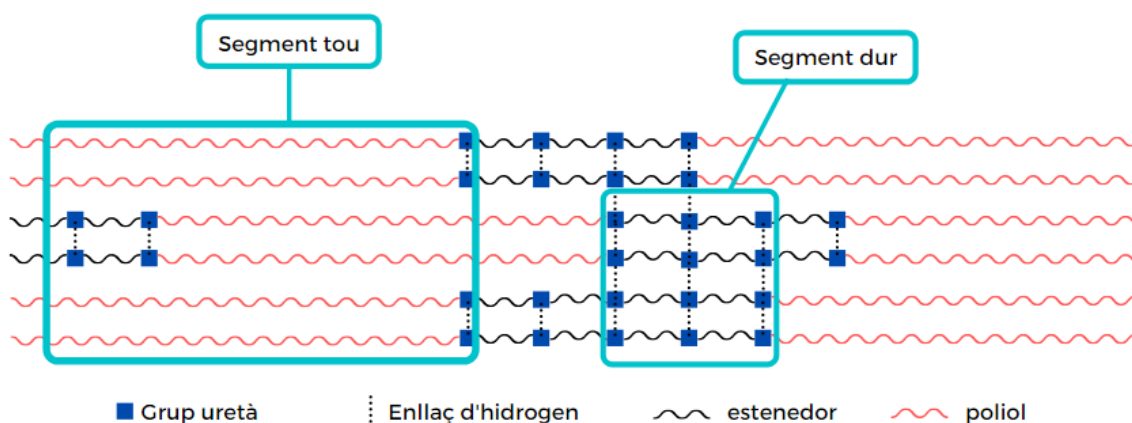


Figura 1.23.- Representació dels diferents segments en els poliuretans

1.9 Síntesi poliuretans

El poliuretans es poden sintetitzar en una, en dues etapes o amb l'addició d'un agent bloquejador, tal com es representa en al Figura xx

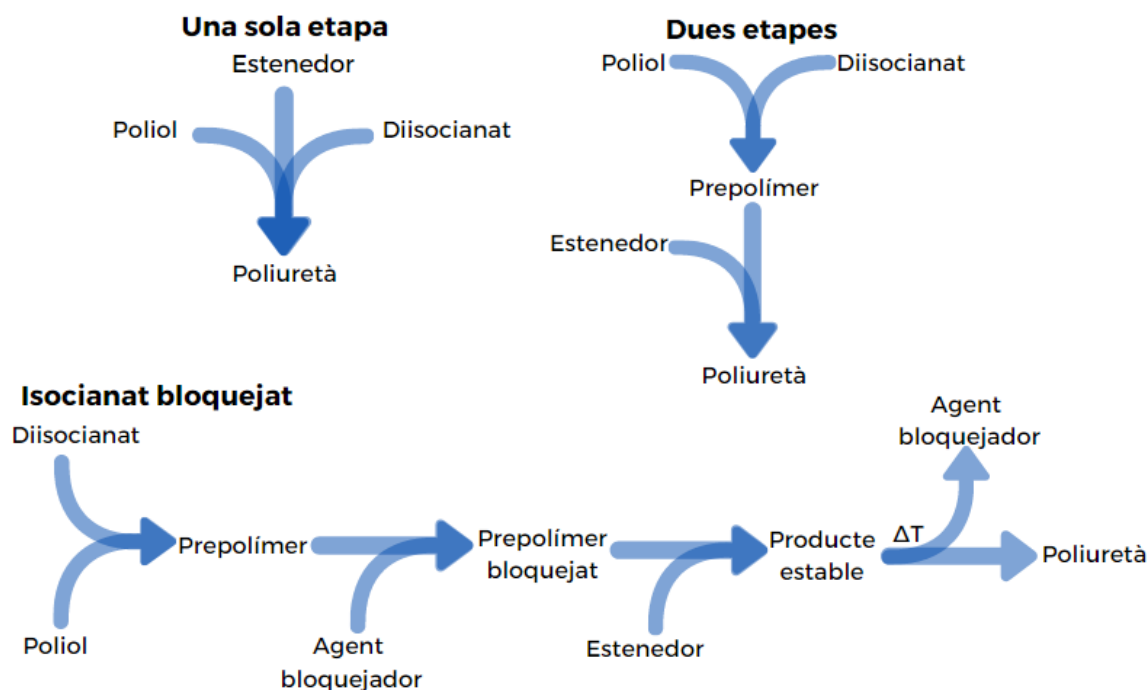


Figura 1.24.- Procediments síntesi de poliuretans

La síntesi de poliuretans en una sola etapa de polimerització comporta la mescla de tots els compostos a la vegada. La forma usual de realitzar aquest procés a la indústria és preparant dues mescles. La primera consta del diisocianat amb els additius no reactius i l'altra mescla presenta tota la resta de components, com són els poliols, estenedors, catalitzadors i additius. Finalment aquestes dues mescles es fan reaccionar per a obtenir el producte final. Cal tenir en compte que amb aquest procediment, a causa de l'exotèrmia de la reacció, el temps de reacció de la mescla és molt curt i ràpidament s'observa la gelificació del producte. Per tant, és indispensable que en aquest procediment el procés de mescla sigui òptim per a obtenir un material homogeni, com el que s'obté amb una extrusió reactiva (REX), que es descriurà més endavant.

El procediment de síntesi de poliuretà en dues etapes requereix de la síntesi d'un prepolímer. Aquest consisteix en un oligòmer intermedi en la formació de poliuretans. La seva síntesi es fa a partir de la reacció de poliol amb diisocianat, amb un excés d'aquest darrer, tot i que en algun cas, també es produeixen prepolímers amb excés de poliol. En aquesta estratègia de síntesi cal prestar atenció a la relació entre els reactius emprats, ja que l'excés de diisocianat, que s'usa perquè les terminacions dels prepolímers tinguin aquesta funcionalitat, pot comportar, depenent de la proporció de diisocianat/poliol emprada, que resti diisocianat lliure a la mescla, el que suposa un

risc de seguretat que s'ha de controlar. D'altra banda, les terminacions amb grups isocianat obliga a treballar en condicions estrictament anhidres. Per exemple, en el cas de prepolímers amb polièters, que són compostos higroscòpics, cal eliminar les traces d'aigua d'aquests poliols. Una vegada sintetitzat el prepolímer en la etapa intermèdia, aquest es fa reaccionar amb la resta de compostos necessaris per a la formació de poliuretà (Figura 1.24).

En alguns casos el prepolímer resultant de la mescla del polioli i el dissociant pot ser massa viscos, dificultant la seva manipulació a escala industrial. En aquestes situacions es realitza el procediment "quasi-prepolímer", consistent també en dues etapes. En la primera etapa es produeix la formació del prepolímer amb una reducció de la proporció polioli. D'aquesta forma hi ha més isocianats lliures i un pes molecular inferior, resultant una viscositat més baixa, que facilita la seva manipulació. Posteriorment, en la segona etapa d'aquest procés s'afegeix la resta de polioli no afegit en la etapa anterior, juntament amb la resta de components necessaris per a la síntesi del poliuretà.

L'ús de prepolímers en la síntesi de poliuretans permet un millor control de l'estructura del producte final. La gran majoria són líquids a temperatura ambient, el que facilita la seva manipulació per a la producció a escala industrial i a més, tenen menor toxicitat i menys risc de manipulació que els diisocianats, particularment si aquests tenen pressió de vapor elevada.

Alguns recobriments, com els vernissos, s'han sintetitzat mitjançant el procediment de isocianats bloquejats. El seu procediment de síntesi consisteix en afegir un component anomenat agent bloquejador, una vegada s'ha format el prepolímer. D'aquesta forma s'inhibeix la reacció de formació del producte final de poliuretà en el moment que entren en contacte el prepolímer amb la resta de components. Així s'aconsegueix un producte d'un sol component, estable i de fàcil manipulació. Una vegada el recobriments, en aquest cas el vernís, s'ha aplicat en la superfície desitjada, el producte es sotmet a un tractament de temperatura elevada per alliberar l'agent bloquejador de la cadena, desprotegint el grup isocianat. Conseqüentment el prepolímer reacciona amb els compostos presents (estenedors, additius, etc.) obtenint el vernís desitjat. Els agents bloquejadors més utilitzats són la ϵ -caprolactama, la metiletilcetoxima i el 3,5-dimetilpirazol (Figura 1.25). La temperatura d'alliberament d'aquests compostos depenen de l'isocianat emprat per a la síntesi del poliuretà i de la presència de catalitzadors que facilitin el seu despreniment com és el cas del compost d'estany DBTDL.[6] Els dímers de diisocianat també s'han utilitzat com a agents bloquejadors per la baixa reactivitat de l'anell uretdiona. Amb un augment de les temperatures es facilita la dissociació del l'anell, generant els grups isocianat que inicien la reacció de formació d'uretans. La dissociació de l'anell no es produeix fins a arribar a

temperatures superiors als 150 °C, excepte si hi han presents catalitzadors que afavoreixin la dissociació, com els catalitzadors d'estanys abans esmentats.[5]

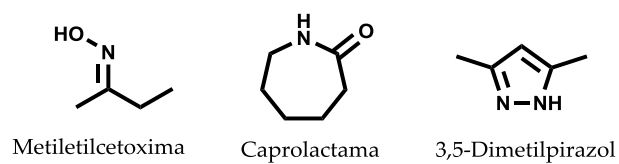


Figura 1.25.- Estructures agents bloquejadors més utilitzats

2 Objectius

En aquesta part de la memòria es descriuran una sèrie d'estudis relacionats amb diversos aspectes de la preparació de poliuretans termoplàstics. Aquestes estudis han estat realitzats sota demanda del departament de I+D de la planta de Lubrizol Advanced Materials que es troba a Montmeló i es descriuen breument a continuació:

- Caracterització dels components volàtils (VOC) presents en policaprolactones i en els poliuretans termoplàstics derivats d'aquest polioli.
- Desenvolupament i implementació d'una metodologia analítica per quantificar aquests aquests components volàtils en policaprolactones i poliuretans. Aplicació de la metodologia per la detecció dels punts crítics en el procés per a la seva eliminació.
- Anàlisi de la relació entre l'índex d'acidesa i la quantitat de monòmer lliure en poliols de tipus policaprolactona.
- Caracterització estructural de policaprolactones preparades usant un polisiloxà com iniciador.
- Estudi de las propietats d'un catalitzador de triflat d'escandi per a la preparació de polièsters a partir de diàcids i 1,4-butandiol.
- Desenvolupament d'una metodologia analítica per determinar la composició de mescles d'isòmers de metiledifenildiisocianat.

3 Quantificació de compostos volàtils en policaprolactones i poliuretans termoplàstics

Com s'ha comentat anteriorment, la formació de polièsters es realitza normalment mitjançant la reacció de condensació diàcids o diesters i diols. No obstant, no és aquesta l'única via de síntesi per preparar aquest tipus de polímers. En el cas dels polièsters alifàtics, la síntesi també es pot realitzar a través del mecanisme de l'obertura de l'anell de lactones per a formar polímers de tipus ABAB, en lloc dels més clàssics de tipus AABB obtinguts a partir de diàcids i diols, o. Són exemples de polièsters preparats per obertura d'anell el poliglicolat i el polilàctic[1] (Figura 3.1) que són interessants per la seva biocompatibilitat i la seva facilitat a la degradació en comparació amb altres polièsters. Hi han altres polímers que es formen a través d'un mecanisme d'apertura d'anell com els polièsters i els polisiloxans (Figura 3.1).

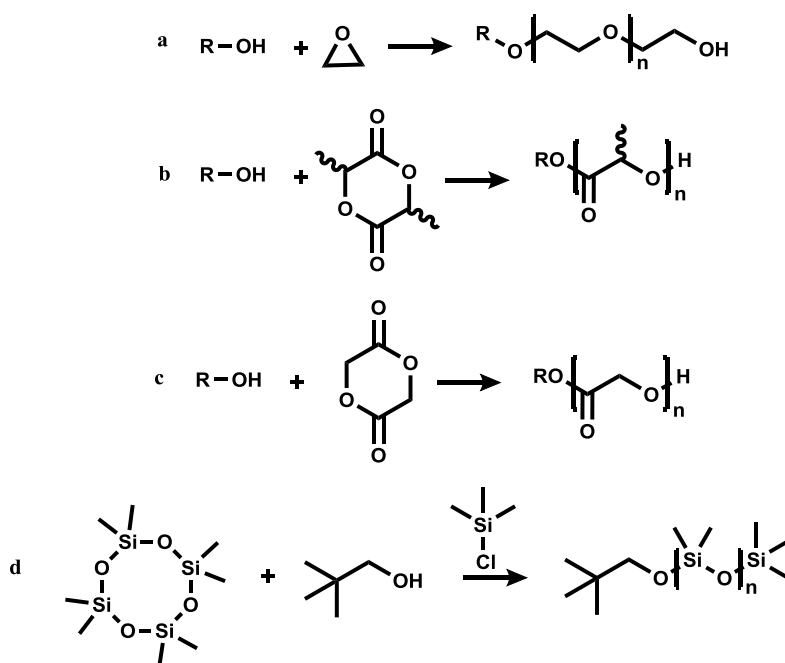


Figura 3.1.- Representacions de reaccions de síntesi mitjançant l'obertura d'anell per a obtenir: a) òxids de polialquens, b) polilàctic, c) poliglicòlic i d) polisiloxans

Per a realitzar la polimerització a través de l'obertura de l'anell és necessari un iniciador i normalment un catalitzador.[2]-[5] Aquestes reaccions de formació de polièsters són molt eficients des del punt de vista industrial, ja que són ràpides, no generen subproductes i el pes molecular del polímer és fàcilment controlable mitjançant la relació molar entre el monòmer i l'iniciador. La major limitació que presenten és l'escàs nombre de monòmers cíclics disponibles.

L'estudi que ací es descriu té com objectiu caracteritzar i analitzar els components volàtils de la policaprolactona (PCL). Aquest polímer consisteix en un polièster format a partir de la ϵ -caprolactona mitjançant el mecanisme d'obertura d'anell (Figura 3.2).

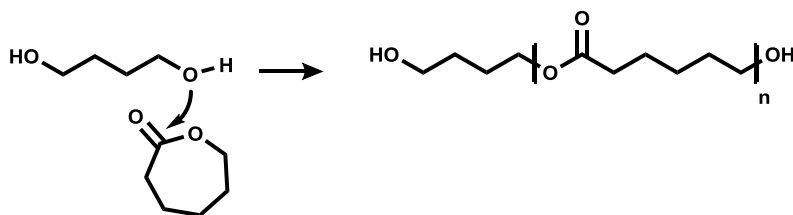


Figura 3.2.- Reacció formació PCL utilitzant BDO com a iniciador

Les propietats físiques, tèrmiques i mecàniques de la PCL depenen principalment del seu pes molecular i del seu grau de cristal·linitat el qual pot arribar al 69%. [6] La policaprolactona és soluble en la majoria de dissolvents orgànics de polaritat mitjana. [6] La seva temperatura de transició vítria (T_g) és de aproximadament $-60\text{ }^\circ\text{C}$, el punt de fusió està al voltant de $60\text{ }^\circ\text{C}$ i la seva densitat varia entre $1,110$ i $1,146\text{ g/cm}^3$. [7] A més de la seva biocompatibilitat i fàcil degradació, la policaprolactona és interessant per la seva miscibilitat amb una àmplia diversitat de polímers com PVC, policarbonats, polietilè, acetat de. Les aplicacions de la PCL son molt diverses, com per exemple en sistemes de subministrament de medicaments [8], en microelectrònica [9], en la indústria automobilística [10] i en l'emalatge. [11]

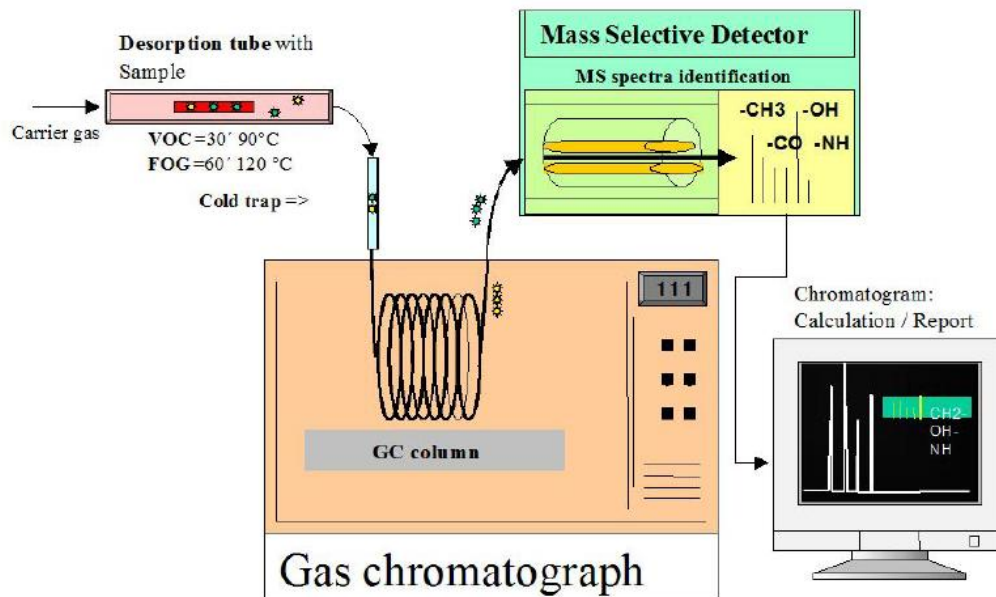
Com molts altres polièsters, les PCL es poden utilitzar tant com a producte final o com a intermedi per a la fabricació de poliuretans. En aquest cas, la policaprolactona sintetitzada a Lubrizol és un intermedi utilitzat per a la síntesi de poliuretans termoplàstics (TPU) destinats a la indústria de l'automòbil.

Un dels grans reptes de la indústria automobilística és assolir els estàndards de seguretat i respecte al medi ambient imposat per unes legislacions cada cop més estrictes, en especial en els països més avançats. Entre altres coses, la indústria automobilística investiga i aposta per la reducció de l'emissió de gasos dels vehicles i per l'augment del consum de matèries renovables i/o reciclables. La revolució que estem vivint aquests anys amb el canvi de cotxes amb motors d'explosió convencionals a models híbrids o completament elèctrics és, pot ser, l'exemple més evident d'aquest canvi de paradigma. Menys evident, però igualment rellevant, pot resultar la utilització de matèries primes d'origen biodegradables i/o renovables per aspectes molt específics de la construcció d'automòbils. [10] Aquesta és una de les raons per la qual els poliuretans termoplàstics fets amb PCL s'utilitzen en la indústria automobilística, ja que les seves propietats són adequades a les necessitats requerides per aquesta indústria.

Per arribar a la utilització de qualsevol material a la indústria, és necessari passar els controls de seguretat i qualitat que siguin pertinents per a cada aplicació. En aquest

cas, en la indústria automobilística un dels controls de qualitat són les normes VDA. Aquestes normes tenen el seu origen en l'Associació de la Indústria Automobilística Alemanya (*Verband der deutschen Automobilindustrie e.V.*). La família de normes VDA està constituïda per diverses normes: sobre els sistemes de gestió de qualitat, auditories de productes, normes respecte la neteja d'equips, entre altres. Durant aquesta tesi, s'ha treballat amb la norma VDA 278, que regula la detecció i quantificació de les emissions de materials no metàl·lics, com pot ser el tèxtil, adhesius, pell, peces de plàstic i pintures, utilitzades en vehicles de motor. L'objectiu d'aquesta norma és la quantificació de compostos orgànics que es poden despendre a l'interior del vehicle, a les temperatures màximes que es poden assolir a l'interior de l'habitacle. Aquestes substàncies han de ser controlades tant perquè són perjudicials per a la salut de l'usuari al ser inhalades, com perquè poden dificultar la visió durant la conducció, a causa de la condensació d'aquests compostos en el parabrisa del vehicle.

L'anàlisi de la norma VDA 278 consta primerament d'un tractament previ a la mostra que consisteix en una desorció tèrmica de material no metàl·lic, el qual és escalfat en tub de desorció, a unes condicions de temperatura determinades. D'aquesta forma les substàncies volàtils es desprenen del sòlid i a través d'un corrent de gas inert passen a una trampa freda on queden condensades. Una vegada passat el temps establert, la trampa freda s'escalfa per volatilitzar de nou les substàncies emmagatzemades, passen per la columna cromatogràfica arrossegades per un corrent de gas inert i finalment els volàtils es detecten i quantifiquen mitjançant un espectròmetre de masses (Imatge 3.1).



Imatge 3.1.- Esquema de l'anàlisi descrit en la norma VDA 278

Amb aquest mètode es determinen dos valors: VOC i el FOG. VOC (*volatile organic compounds*) són els compostos orgànics volàtils de la mostra que es desprenen fàcilment del material. Concretament en la norma VDA 278 consisteixen en les substàncies amb

volàtil inferior al pentacosà ($C_{25}H_{52}$). El FOG (*fogging organic compounds*) és un paràmetre que mesura les substàncies que semivolàtils que sublimen condensant a l'interior en el vidre del vehicle, dificultant la visió del conductor.

La realització de l'anàlisi del FOG descrit en la norma VDA 278 només es pot realitzar en una mostra on s'hagi fet prèviament l'anàlisi de VOC. L'anàlisi de FOG consta del mateix procediment descrit en la Imatge 3.1 per a l'anàlisi de VOC. La diferència entre els anàlisis són les temperatures aplicades especialment en el tub de desorció, on són més elevades pels anàlisis de FOG. Les substàncies orgàniques que es determinen en l'anàlisi de FOG són les compreses dintre de l'interval de punts d'ebullició dels *n*-alcans des del C14 al C32.

Alguns dels TPU comercialitzats per Lubrizol utilitza una policaprolactona com *soft segment*. Aquest polièster es sintetitza a la pròpia empresa. Concretament la síntesi de la policaprolactona és realitza reaccionant la ϵ -caprolactona (CL) amb , 1,4-butanodiol (BDO) com a iniciador i un catalitzador organometàl·lic d'estany (Figura 3.2). Lubrizol destina aquest producte a la indústria automobilística i del qual no obtenien resultats satisfactoris en les anàlisis de la norma VDA 278. Aquestes anàlisis només poden ser realitzades en empreses acreditades, per a obtenir la certificació adient necessària per a la venda del producte. Hi ha un nombre limitat d'aquestes empreses i el cost de cada anàlisi és elevat. D'acord amb els informes rebuts per Lubrizol, els compostos volàtils que excedien els límits permesos en els TPU que contenen PCL eren el monòmer ϵ -caprolactona (CL) i el seu dímer (DCL) (Figura 3.3).

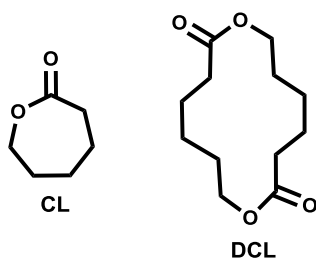
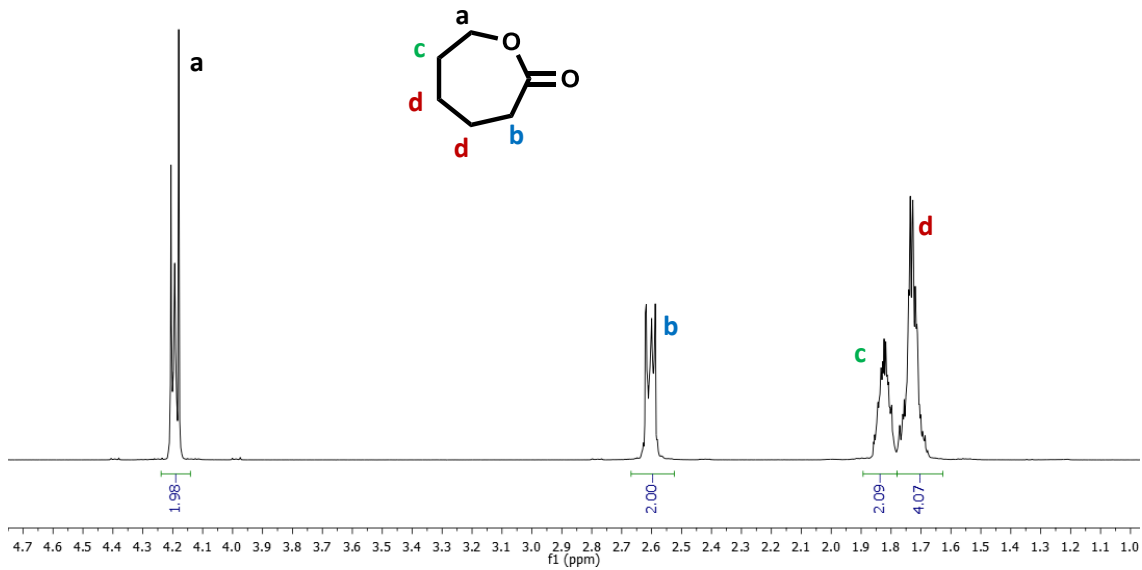


Figura 3.3.- Estructura de la ϵ -caprolactona (CL) i del dímer de la ϵ -caprolactona (DCL)

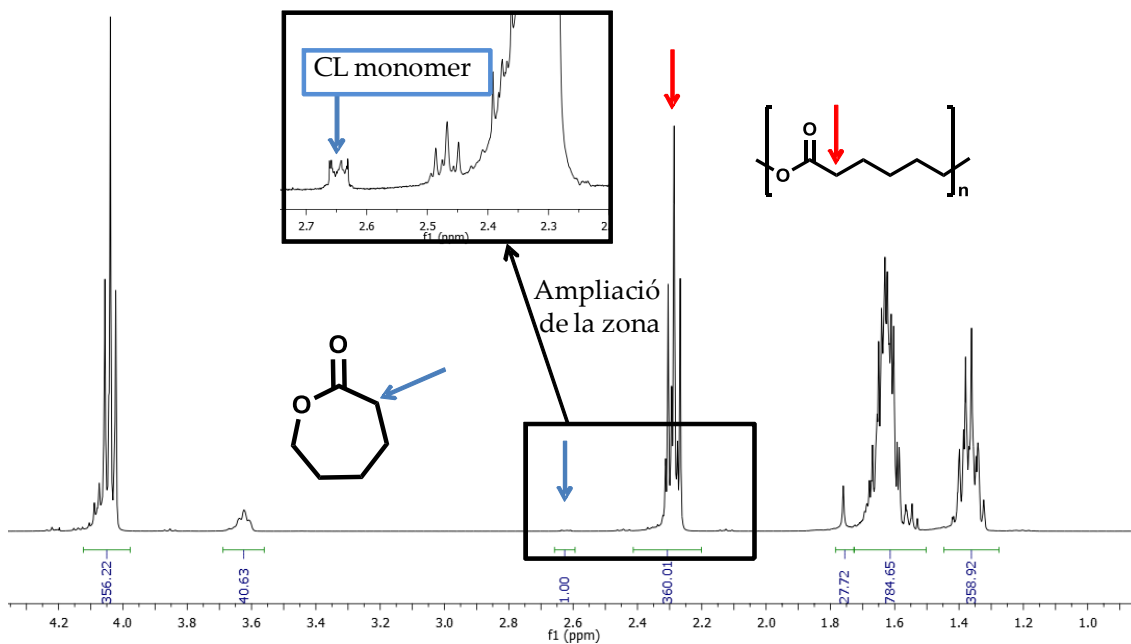
L'objectiu d'aquest projecte era desenvolupar un mètode de quantificació de CL i DCL, tant en el poliuretà final com en la policaprolactona emprada en la seva fabricació, adaptat als aparells disponibles a les instal·lacions de l'empresa. L'objectiu era aconseguir un mètode de control de qualitat que permetés determinar un valor orientatiu de la quantitat de VOC continguts en els seus productes i de la forma més immediata possible. D'aquesta forma Lubrizol podria realitzar un estudi dels factors

del procés de fabricació de PCL i, eventualment, del TPU que afecten a la quantitat dels dos volàtils en els productes.

Un estudi preliminar va permetre observar que és possible quantificar la CL lliure en les policaprolactones a partir de la RMN ^1H (Espectre 3.2).



Espectre 3.1.- RMN ^1H (360,13 MHz) de ϵ -caprolactona. Dissolvent: CDCl_3



Espectre 3.2.- RMN ^1H (400,13 MHz) de policaprolactona. Dissolvent: CDCl_3

Tal i com es mostra en l'Espectre 3.2, la quantificació de % CL en una PCL es pot determinar usant al senyal α -carbonílic del monòmer que no es solapa amb cap senyal de la policaprolactona. Per a calcular el % CL només s'ha d'aplicar la fórmula de percentatge amb les integrals α -carboníliques del monòmer i de la policaprolactona que estan senyalades en l'Espectre 3.2. Aquest mètode és fiable i ens dóna la quantitat d'un dels VOC problema, però els laboratoris de Lubrizol a Montmeló no disposen d'un aparell de RMN al seu abast immediat.

Abans de buscar un mètode alternatiu, adaptat a la instrumentació disponible a l'empresa, es va realitzar fer un estudi amb nombroses mostres de PCL i TPU de diferents lots, així com de mostres preses a diferents punts del procés de síntesi. A totes aquestes es va determinar % CL mitjançant l'esmentada tècnica de RMN de ^1H , obtenint-se valors que oscil·laven entre el 0,1 i el 0,3%

En els principis de la cerca del mètode per a Lubrizol, es va utilitzar el mètode cromatogràfic descrit en la norma VDA 278. Com s'ha explicat en pàgines anteriors, la mostra té un tractament previ que consisteix en la desorció del material. Però com no hi havia a l'abast els instrument requerits per a realitzar la desorció i com l'objectiu era desenvolupar un anàlisi el més curt possible, es va decidir dissoldre directament la PCL en diclorometà. És evident, que en analitzar directament la dissolució de la mostra, el valor de % CL serà major a l'obtingut mitjançant l'anàlisi dels vapors de la desorció del polímer (VDA 278). Però l'objectiu era tenir un valor fiable, robust i correlacionar-ho amb al valor obtingut pel procediment normalitzat a través del laboratori acreditat. Per a garantir que els resultats eren fiables, es va utilitzar RMN com a tècnica de referència, per tant, les mateixes mostres que prèviament ja es van analitzar per RMN, van ser analitzades per GC-FID.

El mètode cromatogràfic emprat en la norma VDA 278 és el següent:

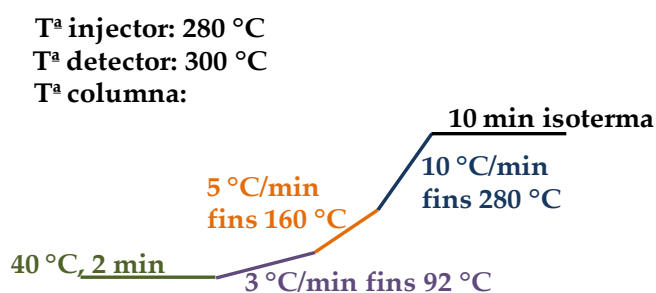
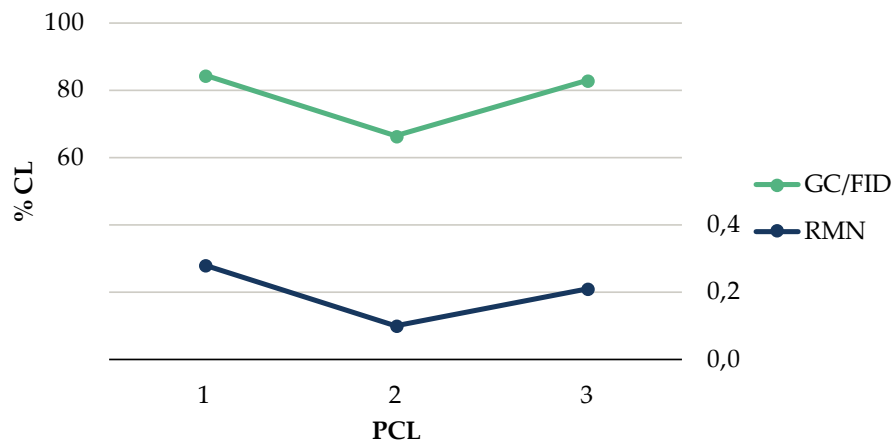


Figura 3.4.- Mètode cromatogràfic descrit en la norma VDA 278

En una primera aproximació al problema, es va realitzar l'anàlisi de quantificació de CL en tres PCL utilitzant el mètode cromatogràfic de la norma VDA 278 i la RMN ^1H com a mètode de validació. Els resultats obtinguts es mostren a la Gràfica 1.2.

Com es pot veure en la Gràfica 3.1 els resultats obtinguts del % CL són molt diferents entre les dues tècniques utilitzades. Els valors tan elevats que s'han determinat amb el mètode de GC-FID són degut a una degradació del polímer (Figura 3.5) per les elevades temperatures emprades en el mètode de la norma VDA 278. Per tant, el mètode d'aquesta norma és vàlid si s'analitza els vapors condensats de la desorció de la PCL, però no és aplicable a la mostra en el seu conjunt, ja que a les temperatures emprades a l'injector es produeix una despolimerització massiu de PCL mitjançant un procés de *backbiting*, que interfereix en la determinació de la quantitat de CL lliure en el polímer.



Gràfica 3.1.- % CL de tres PCL diferents obtinguts per GC-FID i per RMN de ^1H

Descartat el mètode cromatogràfic de la norma VDA 278, es va buscar una alternativa a la literatura i es va trobar un mètode cromatogràfic per a la determinació quantitativa de CL i DCL, descrit en el treball de M.P. Farr.[12] Els paràmetres experimentals d'aquesta separació cromatogràfica es troben representats a la Figura 1.6

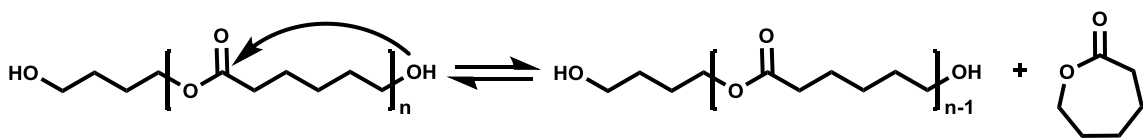


Figura 3.5.- Ciclació despolimerització de les policaprolactones

T^a injector: 250 °C

T^a detector: 290 °C

T^a columna:

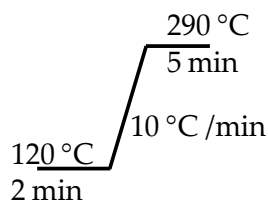
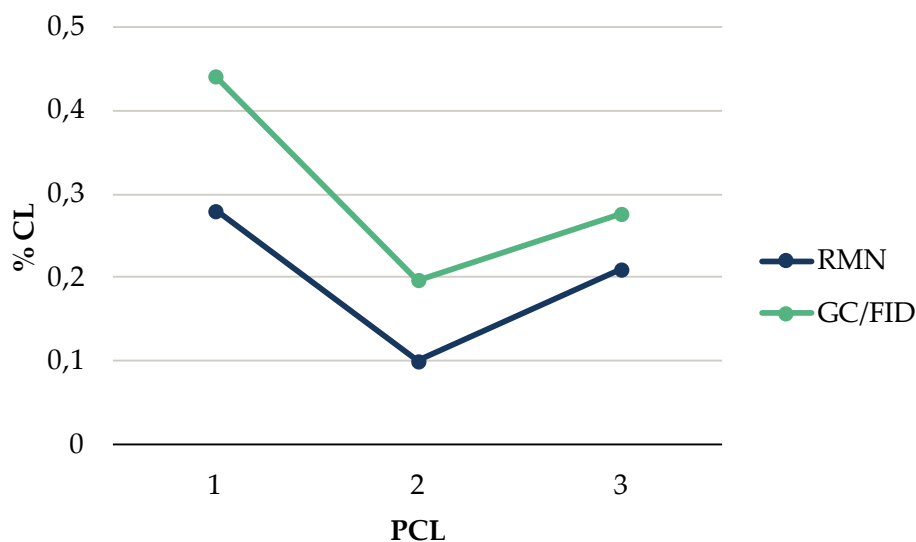


Figura 3.6.- Descripció mètode cromatogràfic Farr

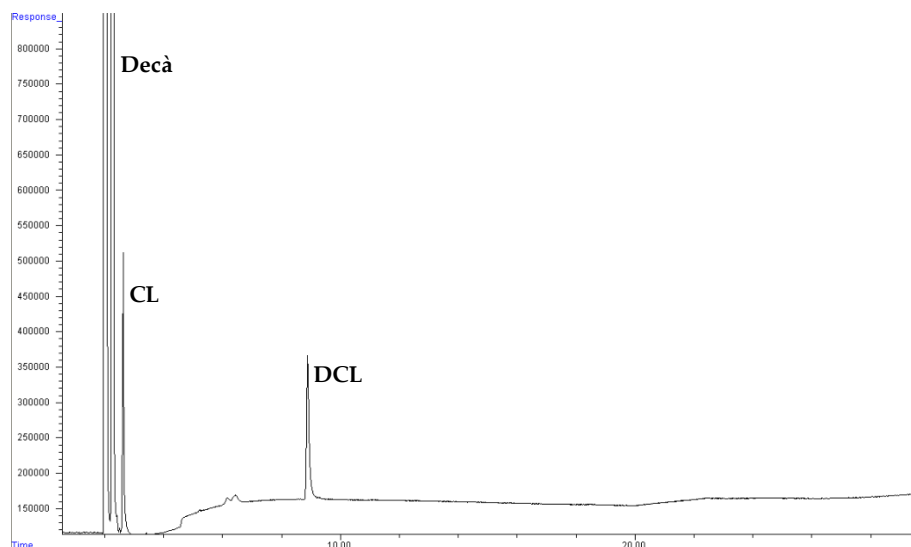
De la mateixa forma que amb el mètode anterior, es van analitzar les mateixes tres PCL que ja es van analitzar pel mètode de la norma VDA. Per concloure si el mètode és adient, també es compara amb els percentatges de CL obtingut per RMN ^1H . Els valors obtinguts es troben representats a la Gràfica 1.3.



Gràfica 3.2.- Comparació de % CL obtinguts per RMN ^1H i pel mètode cromatogràfic de Farr

Com es pot observar en la Gràfica 3.2, els resultats obtinguts a través del mètode cromatogràfic de Farr són molt més semblants als % CL de RMN que els obtinguts amb el mètode cromatogràfic anterior. El més important és que la diferència de valors entre les dues tècniques es manté pràcticament constant entre les diferents mostres. Aquest és un punt positiu per aquest mètode cromatogràfic, ja que es possible l'obtenció de valors pròxims al de referència amb un error sistemàtic constant.

En resum, el mètode de Farr, en el que s'utilitza una temperatura de l'injector 30°C més baixa que en el mètode VDA podria ser vàlid per a la quantificació de CL, però el problema sorgeix quan s'intenta quantificar DCL. En el Cromatograma 3.1 es mostra el corresponent al mètode cromatogràfic de Farr, on apareix el pic pertanyent al patró intern (decà) i els senyals dels dos analits volàtils, la CL i el DCL. Es pot observar que hi ha un augment en la línia base en la zona de la rampa de temperatura, que afecta al pic del DCL i que impedeix una quantificació fiable d'aquest analit.



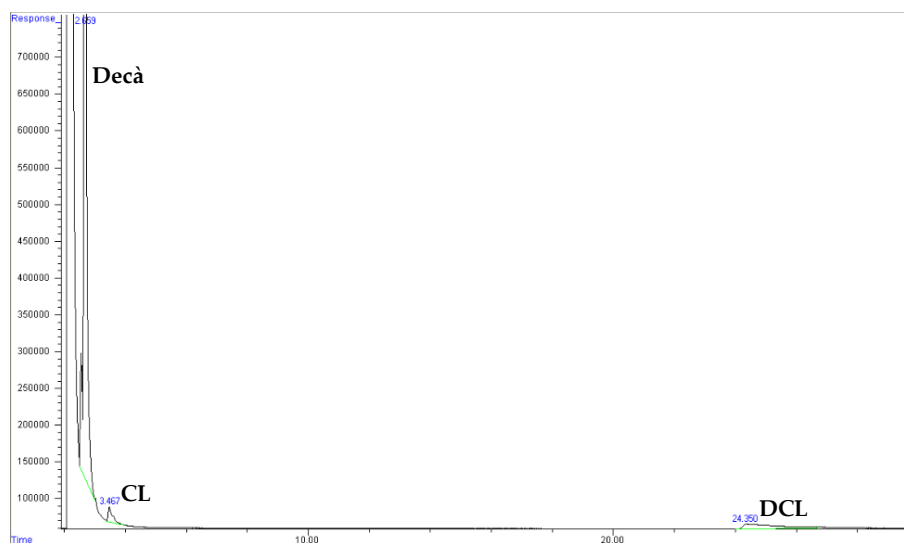
Cromatograma 3.1.- Cromatograma resultant mitjançant el mètode de Farr

Amb l'objectiu d'evitar l'augment de la línia base del cromatograma es varen assajar diferents condicions cromatogràfiques fins trobar una que fos adient per aquesta anàlisi, Figura 3.7.

T^a injector: 150 °C
T^a detector: 280 °C
T^a columna: 150 °C, 30 min

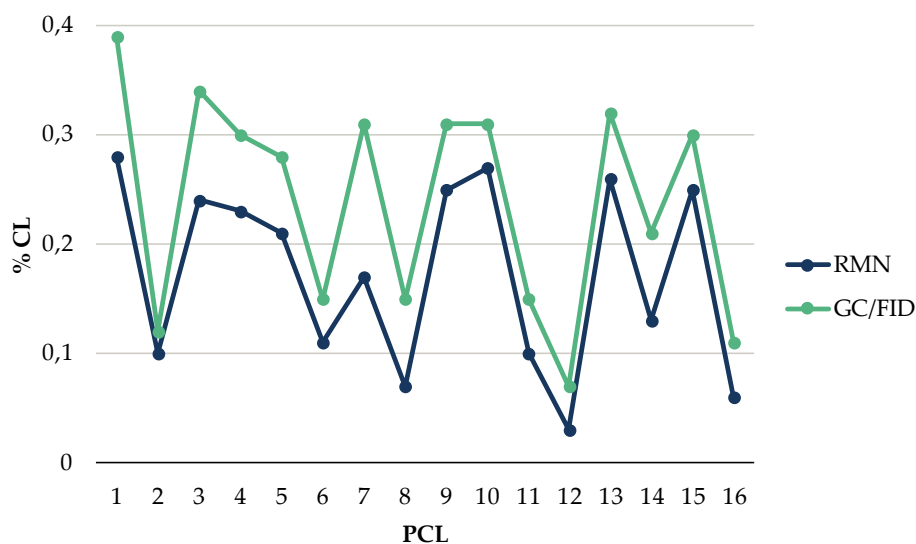
Figura 3.7.- Descripció del mètode cromatogràfic desenvolupat a la UAB

Com es pot veure en aquest mètode, a banda de no usar cap rampa de temperatura, la temperatura del injector és bastant inferior a la dels altres dos mètodes cromatogràfics emprats prèviament, per evitar la degradació de la policaprolactona i així obtenir uns valors més propers als % CL obtinguts per RMN ¹H. El cromatograma resultant amb el mètode, que hem anomenat UAB, es mostra a continuació:



Cromatograma 3.2.- Cromatograma resultant al utilitzar el mètode desenvolupat a la UAB

En el Cromatograma 3.2 es pot visualitzar que no hi ha cap augment de la línia base. Per tant, amb aquest mètode cromatogràfic sembla que es podria arribar a tenir valors més propers al percentatge de CL i DCL. Seguidament, es van analitzar diverses PCL a través del nou mètode cromatogràfic desenvolupat. Com en els altres dos mètodes anteriors, s'utilitza RMN de ^1H com a tècnica de validació.



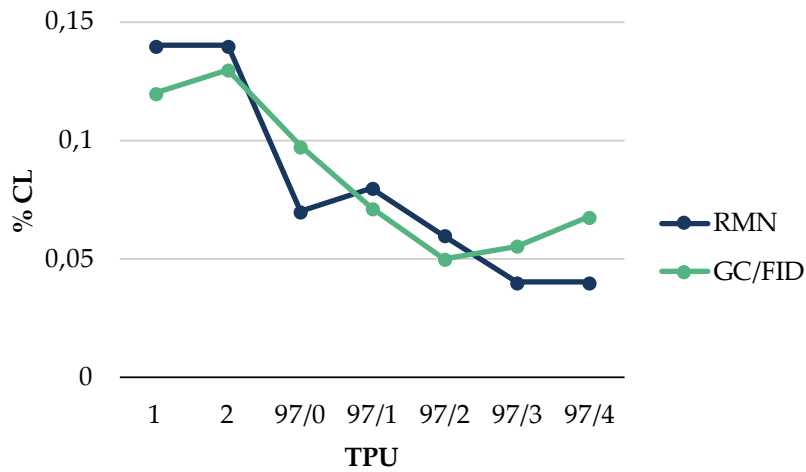
Gràfica 3.3.- Comparació del % CL obtinguts mitjançant RMN ^1H i el mètode cromatogràfic UAB

Com es pot observar en la Gràfica 3.3, els valors determinats per GC són lleugerament més elevats que els de RMN a causa d'una mínima degradació de la PCL, que és pràcticament constant.

Respecte a l'anàlisi de la CL lliure en mostres TPU, com es pot observar a la

Gràfica 3.4, els resultats obtinguts també són acceptablement iguals als mesurats per RMN. En aquest cas, no s'observa una desviació sistemàtica entre els dos valor d'una i altra tècnica, el que significa que no existeix degradació de la PCL. Això es degut a que les terminacions de la PCL en el TPU no son els grups alcohol del diol, ja que aquests han reaccionat formant els grups uretà i aquest no pateixen despolimerització.

En resum, es va concloure que el mètode UAB complia els requisits demanats per Lubrizol i, per tant, és adequat per a la determinació de ϵ -caprolactona lliure tant en la PCL com en TPU.

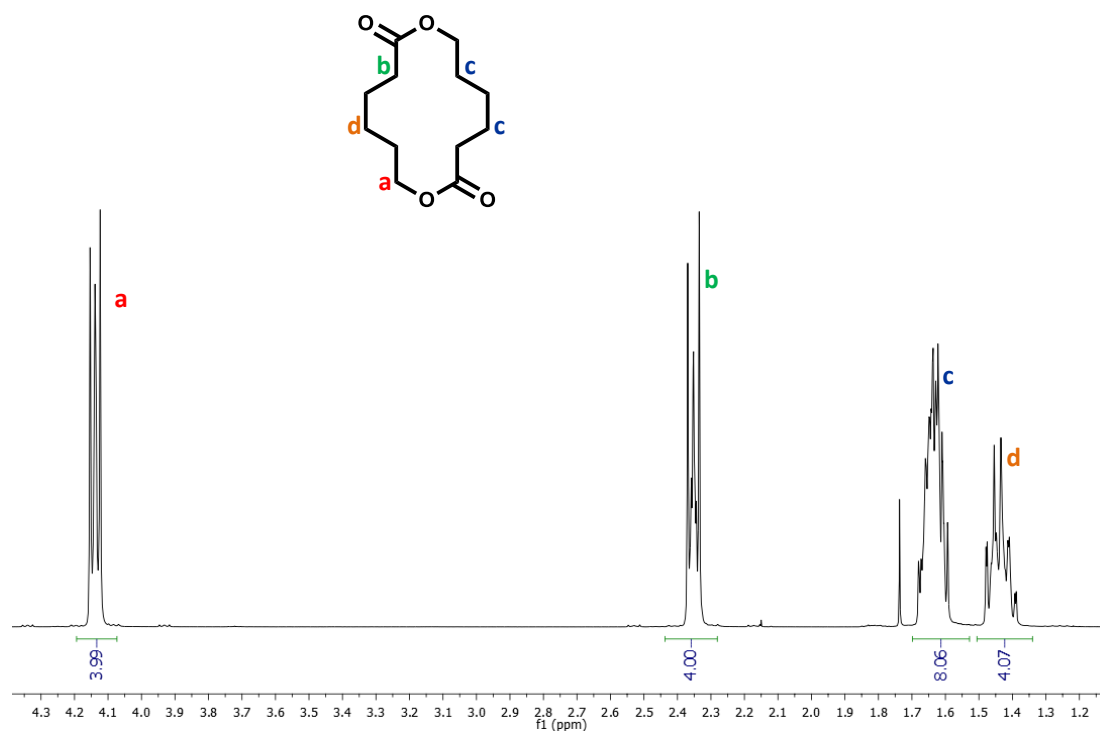


Gràfica 3.4.- % CL de diferents TPU mitjançant RMN ^1H i mètode cromatogràfic UAB

El següent pas vas ser comprovar si el mètode cromatogràfic és adequat per a la determinació de DCL, que és l'altre component dels VOC que és necessari a analitzar.

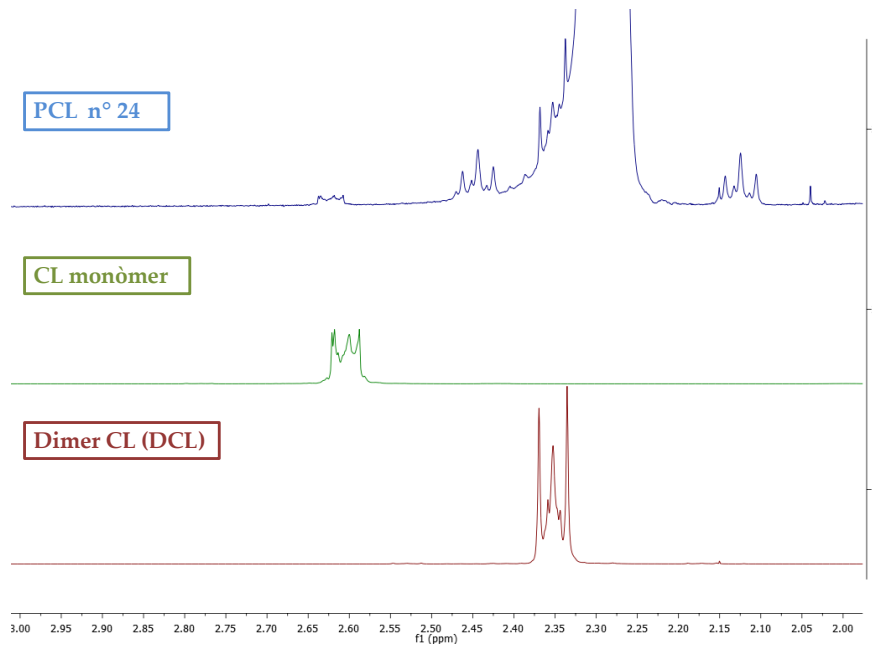
Respecte al DCL cal mencionar que és un producte que no és fàcil d'obtenir. No hi ha cap empresa comercial habitual que el comercialitzi. Per aquest motiu, es varen realitzar diferents intents per obtenir una quantitat d'aquest compost per utilitzar-la com patró, però tots els intents varen ser infructuosos. Afortunadament, Lubrizol disposava d'una petita quantitat de DCL pur al seu abast, que havia aconseguit del seu subministrador de CL i va ser aquest el que es va usar com patró.

De la mateixa forma que es va fer amb la ϵ -caprolactona, per a la quantificació del seu dímer, primerament es va caracteritzar l'espectre de RMN ^1H de DCL pur (Espectre 3.3) per intentar realitzar la seva quantificació en els espectres RMN de ^1H de la PCL i TPU, usant aquesta tècnica per validar els resultats cromatogràfics



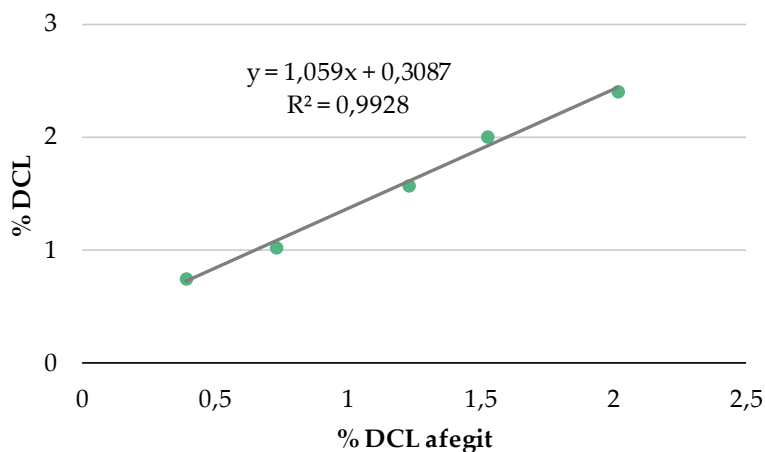
Espectre 3.3.- RMN ¹H (360,13 MHz) DCL. Dissolvent: CDCl₃

Comparant els espectres de RMN ¹H dels dos compostos orgànics volàtils i de una policaprolactona (Espectre 3.4), s'observa una diferència significativa en el desplaçament químic corresponent al senyal α -carbonílic dels dos VOC, ja que en el cas de la DCL apareix a δ més baixa que en la CL. Com a conseqüència, el senyal α -carbonílic del DCL es solapa amb el de la PCL i impossibilita la quantificació de DCL en les PCL utilitzant la tècnica de RMN. En conseqüència, la tècnica de RMN no es pot utilitzar com a validació per a corroborar que els % DCL obtinguts pel mètode cromatogràfic UAB són correctes. Com alternativa es va utilitzar la tècnica d'addició estàndard.



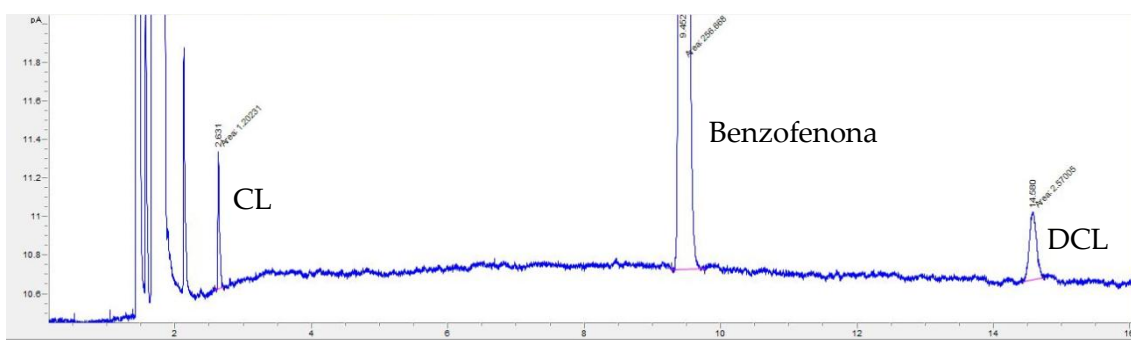
Espectre 3.4.- RMN ^1H (360,13 MHz) de PCL, CL i DCL en la zona α -carbonílica. Dissolvent: CDCl_3

Per realitzar l'addició estàndard, es va utilitzar diverses mostres de TPU i PCL. Com a exemple, es mostra el cas on es va utilitzar un TPU, en el que la determinació pel mètode cromatogràfic va donar un 0,34% de DCL. Per corroborar la robustesa d'aquest resultat, es va realitzar l'addició estàndard a la mateixa mostra analitzada, afegint diferents quantitats de DCL pur i es van representar el % DCL afegit respecte el % DCL determinat. Com es pot veure en la Gràfica 3.5, el % DCL determinat a través del mètode d'addició estàndard és de 0,31%. Els percentatges obtinguts tant pel mètode UAB com per l'addició estàndard van acceptablement similars. Per tant es va donar per fiable la determinació de DCL a través del mètode UAB.



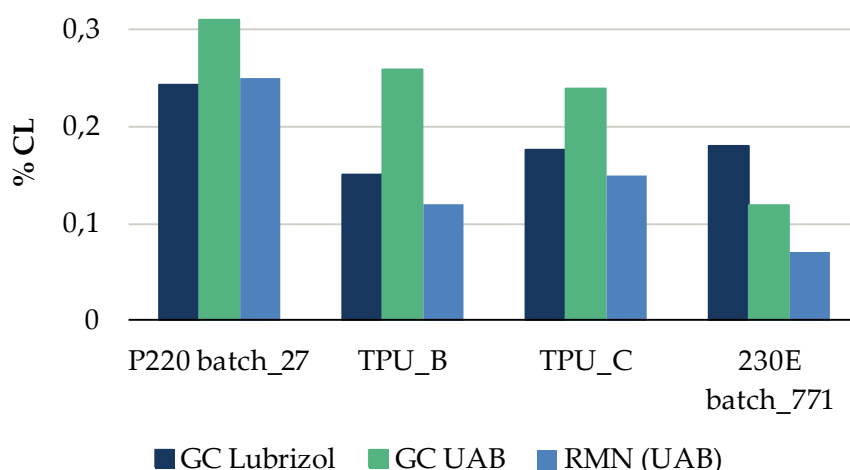
Gràfica 3.5.- Representació gràfica de l'addició estàndard per a la quantificació de DCL.

Una vegada desenvolupat i validat el mètode cromatogràfic per a la quantificació dels volàtils DCL i CL, tant en PCL com en TPU, era necessari implantar el mètode cromatogràfic al cromatògraf de Lubrizol. Aquesta part va ser la més llarga i costosa d'aquest projecte, ja que va implicar posar en marxa aquest instrument del laboratori de I+D de Lubrizol el qual estava en desús. A continuació, es va procedir a la implantació del mètode desenvolupat a la UAB. Per diferència entre els cromatògrafs emprats a la UAB i Lubrizol, als cromatogrames obtinguts en Lubrizol s'observava un solapament entre el senyal del dissolvent i del decà que és el patró intern. Per tant, es va escollir la benzofenona com a nou patró intern ja que el seu senyal no es solapava amb cap dels altres dos pics corresponents a CL i DCL (Cromatograma 3.3) i per tant es va procedir a elaborar unes noves rectes de calibració.

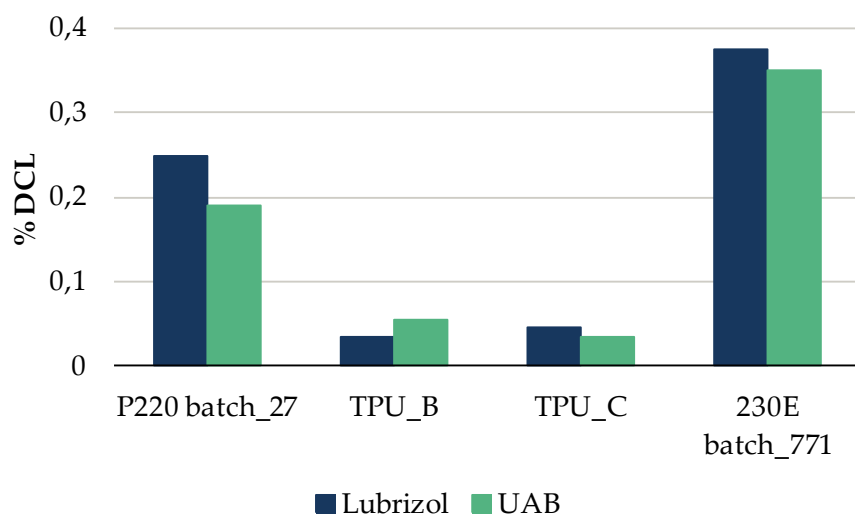


Cromatograma 3.3.- Mostra de TPU amb benzofenona com a patró intern.

A continuació es van analitzar diverses mostres a Lubrizol que prèviament ja s'havien analitzat a la UAB per a corroborar que el mètode implementat a Lubrizol havia estat ben establert. Els resultats estan representats en la Gràfica 3.6 i en la Gràfica 3.7.



Gràfica 3.6.- Comparació % CL obtinguts a Lubrizol i a la UAB



Gràfica 3.7.- Comparació % DCL obtinguts a Lubrizol i a la UAB

Com es pot observar en la Gràfica 3.6, els resultats determinats a Lubrizol, són valors més propers a la tècnica de referència (RMN) que els determinats per GC a l'aparell de la UAB. Això pot ser degut a l'estat de l'aparell, ja que el cromatògraf de Lubrizol era pràcticament nou i el de la UAB era utilitzat per diverses persones que treballaven en projectes molt diferents. Per tant el deteriorament del cromatògraf de la UAB pot fer que els valors siguin més erronis. En tot cas, la diferència entre els resultats no és significativa per a l'aplicació d'aquest mètode. Respecte a la determinació de DCL els valors són molt semblants entre els dos cromatògrafs (Gràfica 3.7) per tant, sembla que el mètode cromatogràfic és consistent i és apte pel control de percentatge de CL i DCL en PCL i TPU a l'empresa.

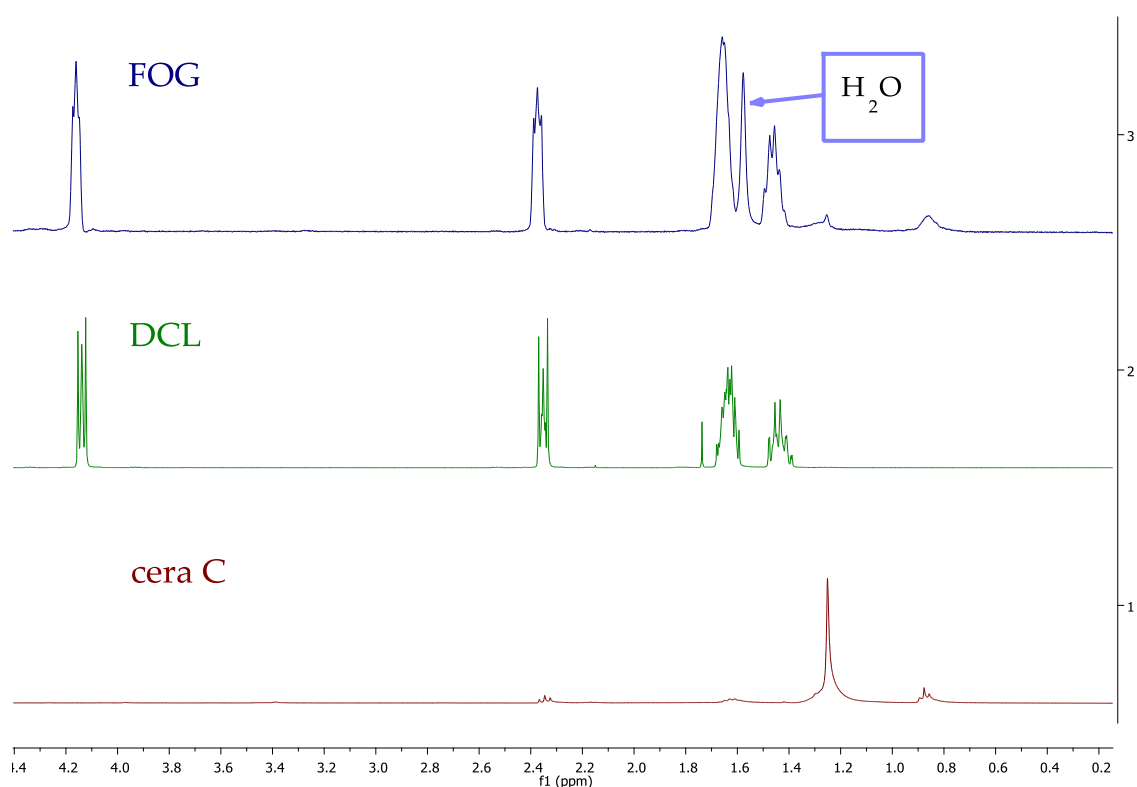
El següent pas va ser la formació de l'equip tècnic. Amb aquest punt també es va emprar un cert temps degut a que l'equip tècnic responsable en l'aplicació d'aquest mètode no tenia coneixements previs en cromatografia. Així que durant aquest últim pas es va instruir les mesures necessàries per al manteniment d'un cromatògraf i l'aplicació del mètode cromatogràfic.

Com a resum, és important esmentar que com resultat d'aquest estudi l'empresa disposa d'un mètode ràpid per a realitzar un control de qualitat de les seves PCL i TPU de fàbrica i d'aquesta forma només enviar a analitzar per la norma VDA 278, per les empreses acreditades, els TPU que passin uns determinats valors de referència per l'anàlisi cromatogràfic realitzat a Lubrizol. Això implica un estalvi econòmic i de temps. A més, el mètode és adient per fer un seguiment del procés de producció i poder realitzar les modificacions necessàries per assolir el valors de VOC finals requerits en els productes.

Un altre estudi, relacionat amb l'anterior, va ser identificar els compostos responsables del FOG presents en mostres de TPU. L'anàlisi del FOG consisteix en escalfar a 100 °C

durant 3 hores una quantitat de mostra, concretament 10 g, dintre d'un recipient que està tapat amb un vidre de rellotge, el qual es manté durant tota la prova al voltant dels 21 °C. L'escalfament de la mostra provoca la sublimació dels components responsables del FOG, els quals condensen a la superfície del vidre de rellotge i es pesen. El FOG s'expressa sovint com mg sublimats per 10 g de mostra i valors acceptables de massa de producte sublimat han de ser inferiors a 1 mg. El criteri de qualitat del FOG és merament quantitatiu, però des del punt de vista del procés de producció és important conèixer la naturalesa dels compostos condensats, per aplicar les mesures adients adreçades a la reducció d'aquests components.

Els condensats resultants de la prova van ser analitzats per RMN i amb el mètode desenvolupat per la UAB per a determinar la seva composició. A continuació es mostrarà els resultats d'una de les mostres que es van analitzar.



Espectre 3.5.- RMN ¹H (360,13 MHz) Comparació espectre del condensat obtingut durant l'anàlisi del FOG amb els espectres dels seus components. Dissolvent: CDCl₃

Tal i com s'observa a l'Espectre 3.5, el contingut de FOG és majoritàriament el dímer de la ε-caprolactona. En l'espectre blau corresponent al FOG hi han dues senyals minoritàries al voltant de 1 ppm que mostren un desplaçament coincident amb un additiu emprat en la fabricació d'alguns TPU. Aquest additiu és un desemmotllador, que s'afegeix als TPU per aplicacions en injecció. Està constituït per una mescla d'àcids carboxílics alifàtics de diferents llargades i dels èster corresponents d'etilenglicol. El

punt de fusió d'aquest additiu està al voltant de 79-85 °C, per tant és possible que a 100°C i durant 3 hores, s'hagi evaporat part dels components de cadena més curta.

En resum, en aquest estudi sobre els compostos volàtils de TPU i PCL capítol s'ha desenvolupat un mètode analític ràpida i eficient, a l'abast e l'empresa, per determinar els productes que afecten als resultats VOC d'acord amb la normativa VDA 278, el monòmer de la PCL i el seu dímer DCL. El mètode cromatogràfic desenvolupat és aplicable tant al polièster com al poliuretà i determina el total del monòmer i el seu dímer al mostra. Per tant, es pot considerar que aquests valors seran el límit superior de les anàlisis del VOC, ja que la normativa VDA 278 només analitza el productes que s'evaporen del material a una temperatura prefixada. Donat que el mètode cromatogràfic pot donar valors superiors als reals, a causa de la descomposició de la PCL a l'injector del cromatògraf, aquest mètode ha estat validat usant RMN de ¹H pel monòmer CL i pel procediment de les addicions estàndard pel seu dímer. Finalment s'han caracteritzat els productes responsables del FOG en un TPU preparat amb PCL com polioli.

REFERÈNCIES

- [1] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, "Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 12, pp. 6147–6176, Dec. 2004, doi: 10.1021/cr040002s.
- [2] L. Piao, M. Deng, X. Chen, L. Jiang, and X. Jing, "Ring-opening polymerization of 1 -caprolactone and L -lactide using organic amino calcium catalyst," vol. 44, pp. 2331–2336, 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00118-6.
- [3] A. Duda, Z. Florjanczyk, A. Hofman, S. Slomkowski, and S. Penczekl, "Living Pseudoanionic Polymerization of 4aprolactone. Poly(ecapro1actone) Free," pp. 1640–1646, 1990.
- [4] M. Degirmenci, G. Hizal, and Y. Yagci, "Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly(ε-caprolactone) and their use in block copolymerization," *Macromolecules*, vol. 35, no. 22, pp. 8265–8270, Oct. 2002, doi: 10.1021/ma020668t.
- [5] N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, and M. Okada, "Catalytic approach for cationic living polymerization: Sc(OTf)₃-catalyzed ring-opening polymerization of lactones," *Macromolecules*, vol. 33, no. 5, pp. 1497–1499, Mar. 2000, doi: 10.1021/ma991580r.
- [6] M. Labet and W. Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: A review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, pp. 3484–3504, 2009, doi: 10.1039/b820162p.
- [7] K. Van De Velde and P. Kiekens, "Ein Jahrhundert Bahnelektroindustrie," *eb - Elektrische Bahnen*, vol. 99, no. 12, p. 483, 2001.
- [8] V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, and A. Trehan, "Poly-ε-

- caprolactone microspheres and nanospheres: An overview," *Int. J. Pharm.*, vol. 278, no. 1, pp. 1–23, 2004, doi: 10.1016/j.ijpharm.2004.01.044.
- [9] J. L. Hedrick *et al.*, "Application of complex macromolecular architectures for advanced microelectronic materials," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 8, no. 15, pp. 3308–3319, 2002, doi: 10.1002/1521-3765(20020802)8:15<3308::AID-CHEM3308>3.0.CO;2-D.
- [10] N. M. Zain, E. N. Roslin, and S. Ahmad, "Preliminary study on bio-based polyurethane adhesive/aluminum laminated composites for automotive applications," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 71, no. August, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2016.08.001.
- [11] Y. Ikada and H. Tsuji, "Biodegradable polyesters for medical and ecological applications," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, no. 3, pp. 117–132, 2000, doi: 10.1002/(sici)1521-3927(20000201)21:3<117::aid-marc117>3.0.co;2-x.
- [12] M. P. Farr, "Identification and Analysis for Dicaprolactone in Polycaprolactone," *UCC&P Bus. Confid.*, 1991.

4 Estudi de l'evolució dels VOC durant el procés de fabricació d'un TPU base PCL.

Un cop desenvolupada la metodologia analítica per determinar els compostos volàtils en un TPU amb un polioli tipus policaprolactona, descrita en l'apartat anterior, es va realitzar un estudi sobre el contingut de la ϵ -caprolactona i del seu dímer durant tot procés de fabricació de la PCL i del seu corresponent. L'objectiu d'aquest estudi és identificar punts del procés on es formen o s'eliminen parcialment aquests volàtils, per tal de modificar els protocols de producció amb el propòsit final de que els TPU passin els controls de qualitat necessaris.

La primera etapa d'aquest estudi va ser controlar el percentatge de CL de mostres provinents de sis punts diferents al llarg de tot el procés de fabricació, que abasta des del començament de la síntesi de la policaprolactona fins a l'obtenció de TPU. Per a una millor comprensió del resultat, es descriu en primer lloc de forma detallada el procés de síntesi de la PCL i, a continuació, es representa mitjançant un esquema il·lustratiu el procés general de fabricació dels poliuretans termoplàstics mitjançant extrusió reactiva () i es comenten cadascuna de les fases.

La PCL es sintetitza en *batch*, s'emmagatzema per unes hores i es consumeix a continuació íntegrament en la producció del TPU. El procediment general es com segueix:

- Es passa un corrent de nitrogen a través del reactor abans de començar la síntesi
- Es carrega la ϵ -caprolactona i s'escalfa el reactor fins a 85 °C per fondre-la.
- S'afegeix el iniciador de la reacció, que en aquest cas és 1,4-butanodiol
- S'escalfa el reactor a 180 °C i s'afegeix la quantitat adient de catalitzador d'estany
- S'observa si es produeix l'augment de la temperatura degut al caràcter exotèrmic de la reacció. Si no s'observa, s'afegeix una nova càrrega de catalitzador.
- Un cop s'ha produït el pic de temperatura, es manté el reactor a 190 °C durant 4 hores
- Es confirma que la viscositat i l'índex d'acidesa estan dintre de les normes internes
- Es refreda el reactor a 85 °C per a que la PCL es mantingui a una viscositat manipulable
- Una vegada sintetitzada la policaprolactona, aquesta s'afegeix a l'extrusora juntament amb els additius, catalitzadors i el diisocianat indicats a la formulació específica del TPU desitjat, tal i com es pot observar en Figura 4.1. A l'extrusora es mesclen tots els components a una temperatura controlada, que es troba al voltant de 200 °C. Pel capçal de l'extrusora surten les perles (*pellets*), que es formen a la peletitzadora i són arrossegades per una corrent d'aigua freda fins a la centrífuga, on són separades de l'aigua. A continuació les perles passen pel llit fluid, on el

producte va vibrant amb l'entrada continuada d'aire sec amb l'objectiu d'assecar les perles completament.

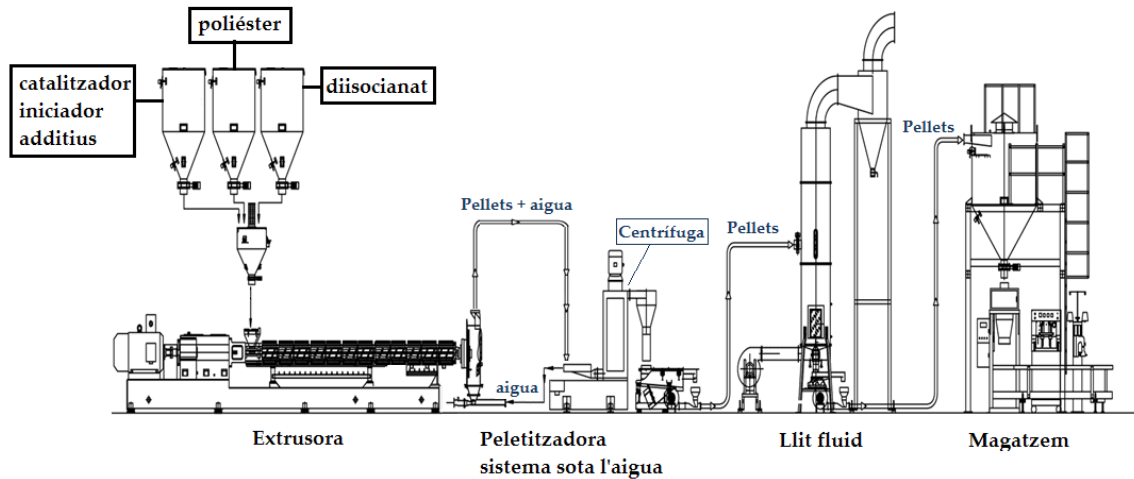


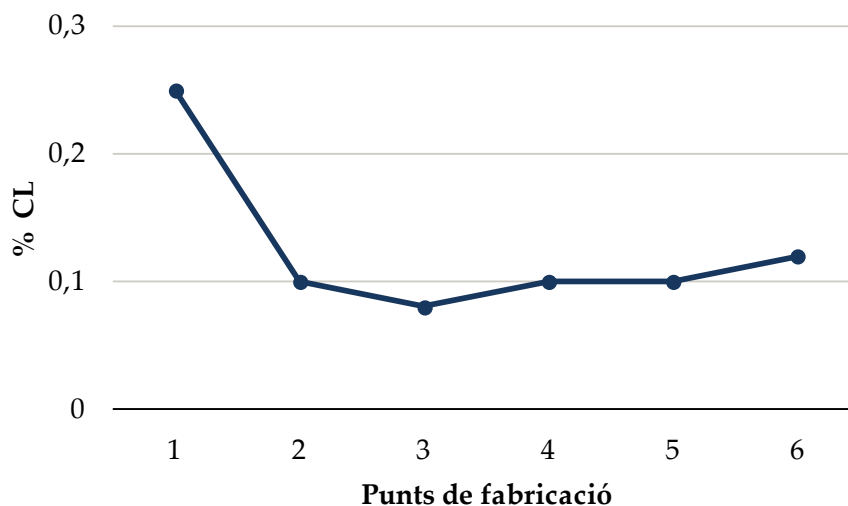
Figura 4.1.- Esquema general procés de fabricació de TPU mitjançant extrusió reactiva

Els sis punts de fabricació don s'han pres mostra són el següents:

- **M1.-** Policaprolactona just acabada de fer: Una vegada arribat als rangs d'índex d'hidroxil i d'acidesa adients. En aquest punt, la PCL es troba a la temperatura de reacció.
- **M2.-** Policaprolactona final: PCL emmagatzemada a una temperatura més baixa de la temperatura de reacció. És la temperatura on la PCL està fosa i preparada per a la posterior síntesi de poliuretà termoplàstic.
- **M3.-** PCL + BDO: En aquest punt a la policaprolactona s'ha afegit 1,4-butanodiol i el catalitzador de formació de l'uretà. És el pas previ a l'addició de diisocianat per a la síntesi de TPU.
- **M4.-** Perles de TPU abans de llit fluid: TPU ja ha passat per l'extrusora. Les perles de TPU han acabat de sortir de la centrífuga on han sigut separades de l'aigua i encara estan humides.
- **M5.-** Perles de TPU després del pas pel llit fluid: En aquest punt les perles de TPU ja no estan seques.
- **M6.-** Perles de TPU en el bidó d'emmagatzematge.

Després d'haver establert els punts de presa de mostra, es va realitzar el control de diversos lots. A la Gràfica 4.1. es mostra l'anàlisi de CL en un dels lots que és representatiu dels resultats trobats en altres lots. Com es pot observar a la gràfica, Gràfica 4.1 durant el procés de síntesi de la PCL, quan es manté el polímer a 180°C, hi

ha una concentració més elevada de monòmer que en la resta de punts de mostreig investigats.



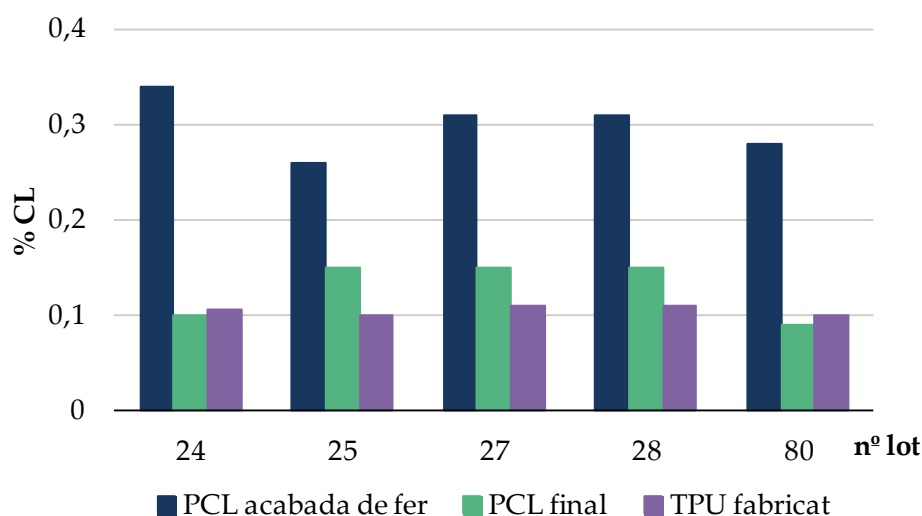
Gràfica 4.1.- Percentatge CL durant la fabricació de PCL i TPU

Entre el punt M1 i M2 es produeix un refredament de la PCL. D'acord amb aquests resultats la temperatura és el factor determinant per a la formació de CL, un resultat que és coherent amb el que es va descriure en el capítol anterior en relació a la despolimerització de la PCL a l'injector del cromatògraf de gasos. A partir del punt de mostreig 2 no s'observa cap variació significativa del percentatge de CL, mantenint-se al voltant del 0,1 %. No obstant hi ha dos comentaris respecte a aquests valors. Primer, entre els punts M3 i M4 es produeix la polimerització dels diols amb el diisocianat. Per tant, entre aquests punts es produeix una disminució de la concentració relativa de PCL en la mostra, ja que incorpora els components del segment dur. No obstant això no es reflecteix en la concentració de CL. D'altra banda, el procés de copolimerització dels tres monòmers, PCL, BDO i diisocianat es du a terme a una temperatura propera al 200°C, a la qual s'ha demostrat que la PCL despolimeritza de forma apreciable. Resulta evident d'aquest resultat que la despolimerització s'atura quan les terminacions de la cadena de PCL reemplacen els grups alcohol per grups uretà. En tot cas, el fet de no observar una disminució de la concentració de CL per l'efecte de la dilució, com s'ha comentat anteriorment, podria estar relacionat amb la formació de una certa quantitat de CL a l'extrusora abans de que la PCL reaccionï amb el diisocianat i que, accidentalment, compensés aproximadament l'efecte de la dilució.

Per a optimitzar el desenvolupament de l'estudi en els següents monitoratges s'analitzaran només els punts de fabricació M1, M2 i M6. En aquest darrer punt no s'ha observat fins ara cap variació significativa en cap lot respecte a tot el procés de

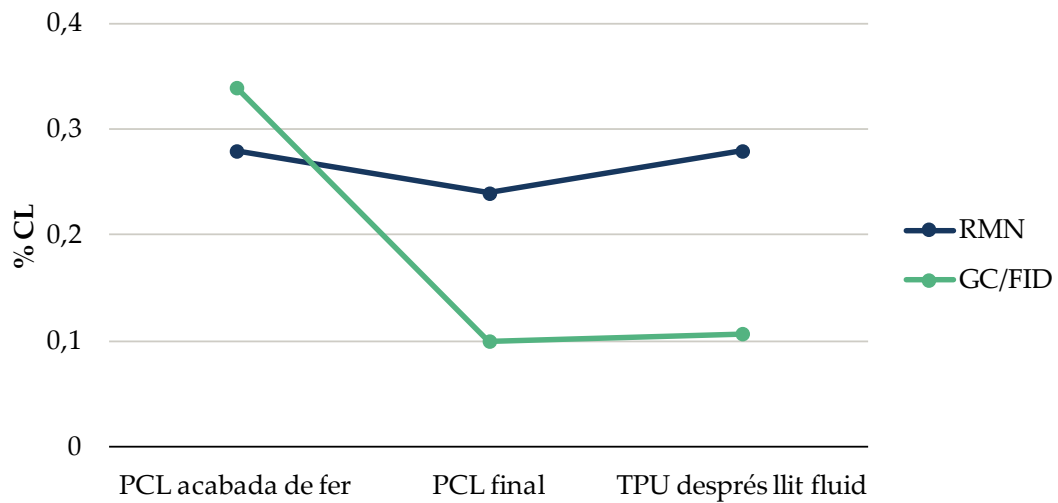
fabricació. Si s'ha controlat ha estat per corroborar que durant la fabricació de TPU no es produeix cap augment en la quantitat de VOC en el TPU.

La Gràfica 4.2 representa el % CL dels tres punts clau de fabricació de diversos lots de fabricació. En tots ells s'observa el mateix comportament que a la Gràfica 1.1; una disminució del % CL en el punt M2 que correspon a la disminució de la temperatura del reactor on es prepara la PCL i un valor proper al 0,1% de CL entre els punts M2 i M6, aquest darrer corresponent al TPU acabat.

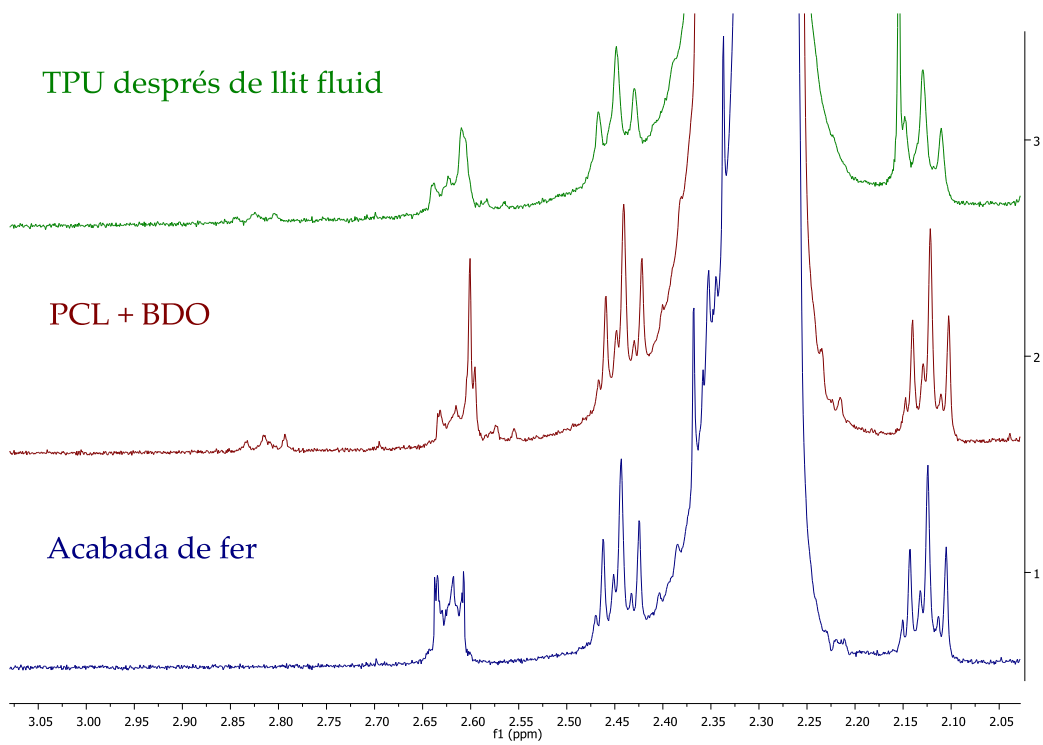


Gràfica 4.2.- % CL de diversos lots en els tres punts de fabricació escollits

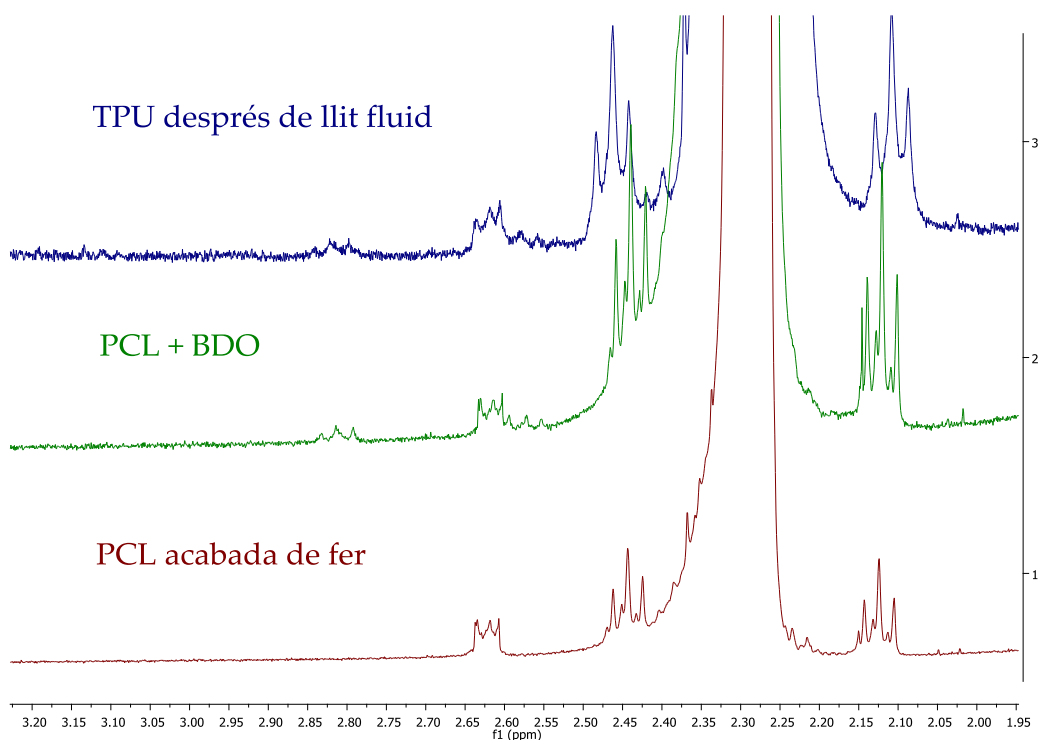
Tots els valors de % de CL obtinguts en aquest estudi es van determinar mitjançant el mètode cromatogràfic UAB, descrit al capítol anterior. No obstant, durant els primers monitoratges, els resultats obtinguts per GC es van validar usant la RMN de ^1H . En el cas del lot 24 es va detectar per RMN una impuresa que no s'observà per GC. Aquesta impuresa provoca una discrepància entre els resultats obtinguts mitjançant les dues tècniques, Gràfica 4.3. Tal i com es pot veure en la figura Espectre 4.1, on es mostren els espectres dels tres punts de control del lot 24, l'espectre de color blau corresponent a la PCL abans de ser utilitzada per a la formació de TPU mostra el senyal α -carbonílic de CL amb la forma característica de corona però en els altres dos espectres que corresponen a la fase de producció de TPU, s'identifica amb facilitat l'existència d'una impuresa en el mateix desplaçament químic que el senyal α -carbonílic del monòmer. D'acord amb els resultats observats en l'Espectre 4.1, aquesta impuresa prové d'alguns dels additius que s'afegeixen durant la síntesi del TPU. Per tant, els resultats del lot nº 24 obtinguts per RMN no permeten la quantificació de la CL. Cal esmentar que l'additiu que hi ha en el lot nº 24, el senyal del qual solapa amb el de la CL, sembla ser específica de la formulació d'aquest lot, ja que no apareix a cap altre TPU, com es pot veure per exemple al lot nº 27 (Espectre 4.2).



Gràfica 4.3.- Comparació resultats del lot nº 24 per RMN i GC/FID

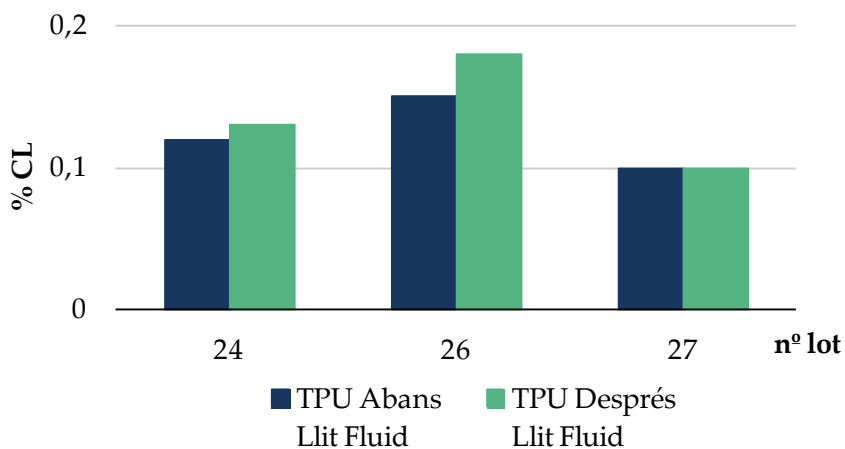


Espectre 4.1.- RMN ¹H (400,13 MHz) PCL lot nº 24 a diferents punts de producció. Dissolvent: CDCl₃



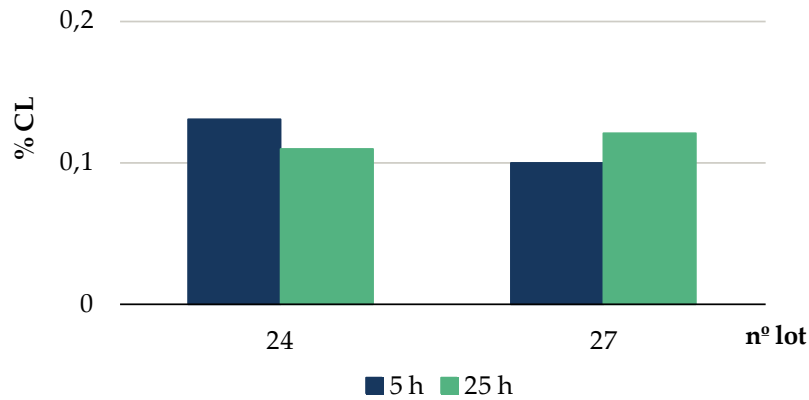
Espectre 4.2.- RMN ¹H (400,13 MHz) PCL lot n° 27 a diferents punts de producció. Dissolvent: CDCl₃

Per finalitzar aquesta part de l'estudi es van analitzar possibles factors responsables dels valors compostos orgànics volàtils després e la formació del TPU. Una de les hipòtesis considerava que l'aigua emprada per al transportament de les perles dels TPU fins al llit fluid podria produir una petita hidròlisi del polímer. Per aquesta raó es varen analitzar varies mostres abans i després d'aquest punt del procés. Tal i com es mostra en la Gràfica 4.4 i es pot concloure que l'aigua emprada en contacte amb el TPU no afecta significativament al % CL de la mostra.



Gràfica 4.4.- % CL de tres lots abans i després de llit fluid

La darrera etapa del procediment de fabricació del TPU és l'emmagatzematge de les perles de TPU en bidons. Es van analitzar diferents lots en aquest últim punt del procés en diferents hores d'emmagatzematge (Gràfica 4.5) per a determinar si es produïa algun tipus de degradació en l'emmagatzematge de les perles que pogués derivar en l'augment de la concentració de ϵ -caprolactona.



Gràfica 4.5.- Comparació % CL a diferents temps d'emmagatzematge de perles de TPU

Es varen analitzar diferents lots de perles de TPU emmagatzemades durant 5 i 25 hores. Com a exemple representatiu, la Gràfica 4.5 mostra els percentatges obtinguts dels lots 24 i 27, on s'observa que no hi ha diferència remarcable que demostrï una degradació de les perles durant el seu emmagatzematge, ja que la proporció de CL es manté pràcticament constant.

Amb tota la informació recopilada, resumida en els punts anteriors es pot concloure clarament que el pas determinant del percentatge de ϵ -caprolactona en el producte final és l'etapa de síntesi i refredament posterior de la PCL, ja que com es pot observar, entre la mostra final de PCL (punt fabricació M2) i el TPU fabricat i emmagatzemat (M6), el percentatge de CL és essencialment idèntic. Per tant, el % de CL està determinat per la temperatura requerida per la síntesi de la PCL i també perquè un cop produïda aquesta s'ha de mantenir fosa, a una temperatura de 80°C per la seva posterior addició a l'extrusora on reacciona amb la resta de components del TPU.

Com s'ha comentat anteriorment, la variació del percentatge de CL amb la temperatura és degut a la reacció reversible de despolimerització de la PCL representada en la Figura 4.2 .

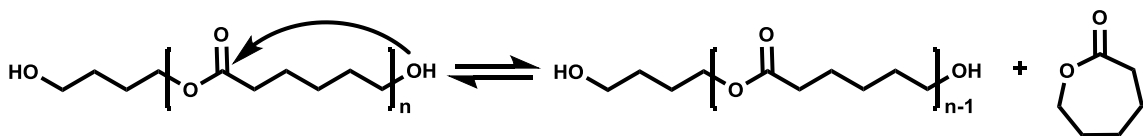
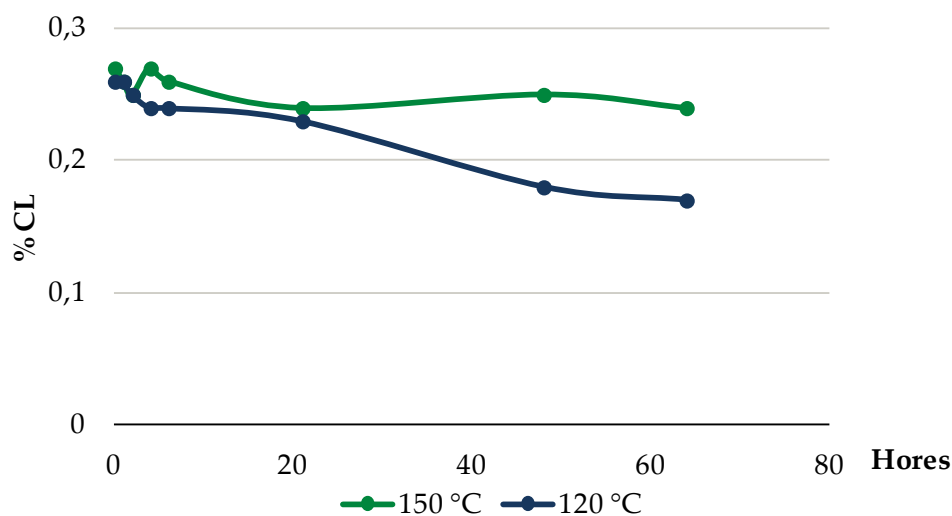


Figura 4.2.- Reacció de despolimerització de la PCL

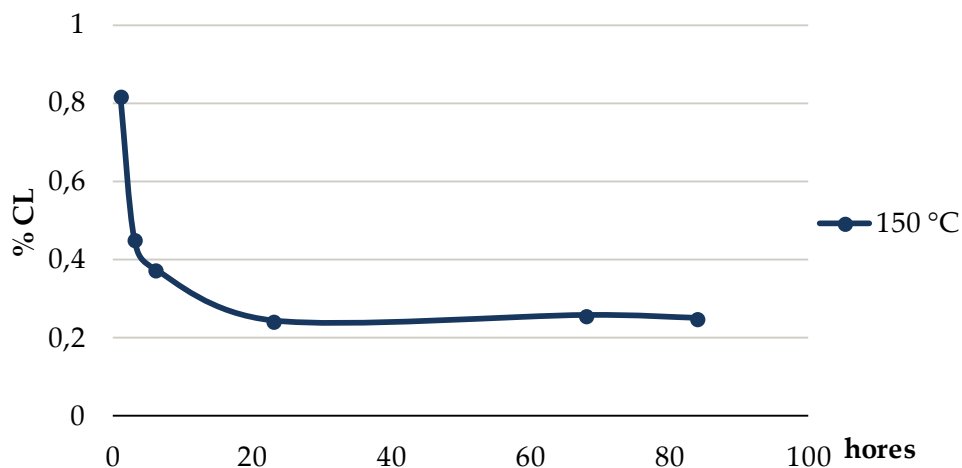
Resulta evident que el factor entròpic de la reacció desplaça l'equilibri cap a la dreta de la reacció quan augmenta la temperatura. En aquest sentit és interessant conèixer si aquesta reacció arriba a un estat d'equilibri en un temps raonable. És a dir, quin és el temps necessari per a que s'assoleixi l'equilibri entre la PCL i la CL al variar la temperatura. Si l'equilibri s'assoleix en un temps relativament curt, significaria que, a una temperatura determinada, hi hauria sempre un percentatge de CL en equilibri la PCL.

Per estudiar l'efecte de la temperatura en l'equilibri de polimerització/despolimerització de la PCL es va escalfar una policaprolactona a una determinada temperatura fins que va arribar a un percentatge de CL estable (Gràfica 4.6). Seguidament es va afegir una quantitat de CL determinada. A continuació es va controlar el % de CL en funció del temps fins que aquest va assolir un valor constant. Com a exemple representatiu, a la Gràfica 4.6 es mostra el % CL respecte el temps de una mateixa PCL escalfada a 150 °C i a 120 °C en reactors diferents. Una vegada la PCL va arribar a la temperatura desitjada, es va realitzar la presa de mostra fins que el % CL fos constant tal i com es representa en la Gràfica 4.6

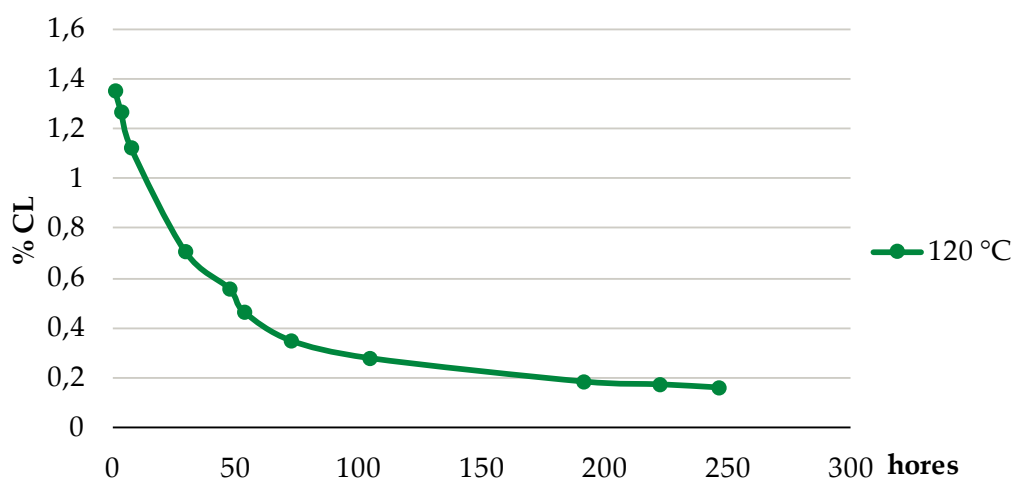


Gràfica 4.6.- Evolució del percentatge de CL respecte el temps a diferents temperatures

Tal i com es podria esperar, la Gràfica 4.6 mostra que a 120 °C, % de CL assoleix un valor constant de 0,17 % després de 70 hores, mentre que a 150 °C en el mateix temps el valor de % de CL que s'assoleix es lleugerament superior, 0,24 %. A continuació, mantenint la temperatura de les mostres, es va addicionar a cada reactor una quantitat determinada de CL i es va tornar a controlar la concentració de CL en funció del temps, fins que els valors s'estabilitzen de nou, Gràfica 4.7 i Gràfica 4.8 .



Gràfica 4.7.- Evolució percentatge CL respecte el temps després de l'addició de CL



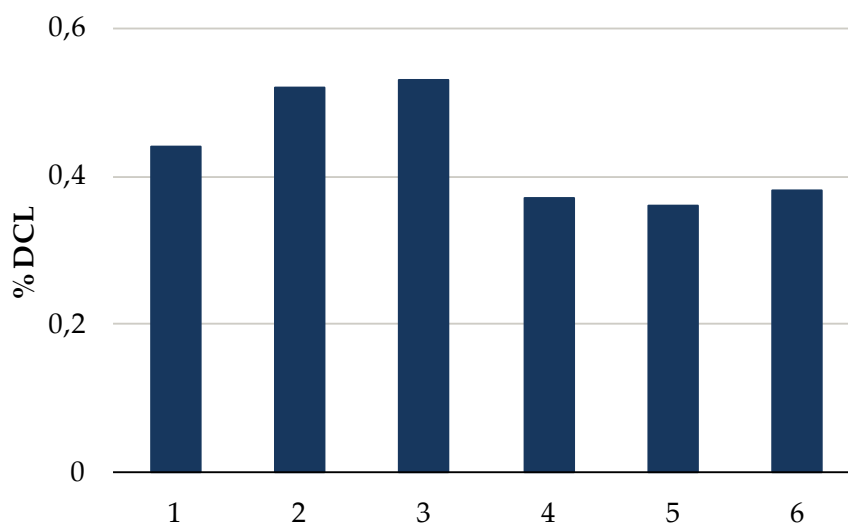
Gràfica 4.8.- Monitoratge percentatge CL respecte el temps després de l'addició

En tots dos casos la concentració de CL disminueix amb el temps fins a arribar a un valor constant. Com era previsible, en el cas a 120 °C el temps per assolir l'equilibri és major que en la reacció a 150 °C, a causa de la major velocitat de la reacció a la temperatura superior. Respecte al valor final de la concentració de CL assolida, a l'experiment a 150 °C el valor és de 0,26 % i en el cas a 120 °C la quantitat de CL lliure és de 0,16 %. Aquests valors són pràcticament iguals als valors d'equilibri obtinguts abans de l'addició de CL i que es troben a la Gràfica 4.6. Per tant, amb aquest estudi es pot concloure que existeix un equilibri entre la PCL i el seu monòmer i que, per tant a cada temperatura, amb el temps necessari, s'assolirà una concentració de CL

determinada. No obstant, el fet de que l'equilibri no assoleixi de forma ràpida obre la possibilitat de disminuir la concentració de CL, malgrat la limitació que suposa no poder disminuir la temperatura d'emmagatzematge de la PCL, ja que aquesta s'ha de mantenir fosa després de la seva preparació i fins a la seva utilització per preparar el TPU.

De forma anàloga a l'estudi de l'evolució de la concentració de CL al llarg del procés de producció, es va realitzar l'estudi de la concentració del dímer de la ϵ -caprolactona, DCL. Com ja s'ha comentat al capítol anterior, aquesta dilactona també forma part tant del VOC com del FOG dels TPU.

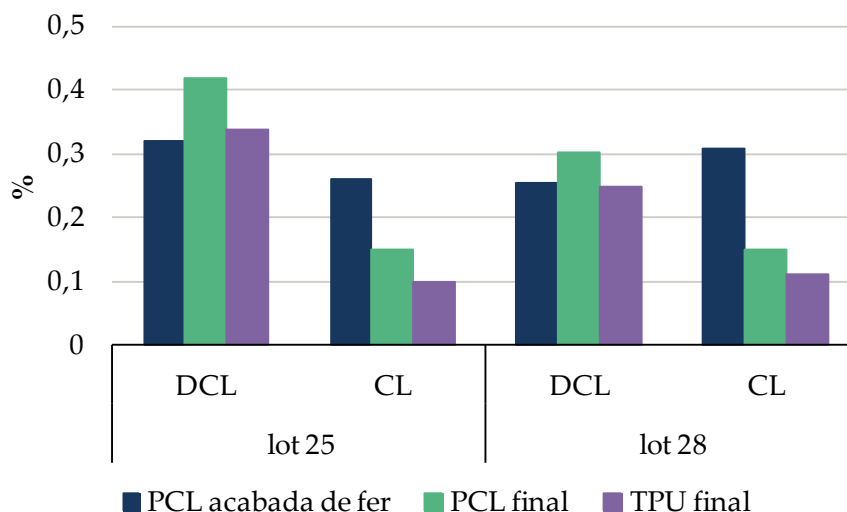
En primer lloc es va determinar el % de DCL, en els mateixos sis punts de fabricació que a l'estudi fet amb la CL, a diferents lots de fabricació de la PCL i del TPU. Com a exemple, la Gràfica 4.9 mostra el seguiment de la concentració de DCL d'un dels lots analitzats.



Gràfica 4.9.- Percentatge de DCL durant la fabricació de PCL i del TPU corresponent

El comportament de DCL durant la producció de PCL i TPU és diferent al de CL (Gràfica 4.1). A diferència de CL, en el punt M2, corresponent al refredament de la PCL des de la seva temperatura de producció fins a la temperatura d'emmagatzematge, la quantitat de DCL és lleugerament més elevada que al punt M1. Això podria indicar que la DCL no es forma en un procés d'equilibri reversible amb el polímer i, per tant, el DCL no reverteix a la PCL al baixar la temperatura. A més, a partir del punt M4, s'observa una disminució de la concentració de DCL, que pot ser efecte de la dilució al afegir els reactius del segment dur necessaris per a la síntesi de TPU. En general, es pot observar que hi ha una variació de la concentració DCL al llarg del procés diferent a la que s'observava en el cas de la CL, essent el més significatiu la disminució posterior al procés de formació del TPU. En tot cas, els valors de concentració de DCL observats (ca. 0,4 %) són més elevats que els trobats per a la CL que assoleixen màxims al voltant

del 0,2% aproximadament. Aquest comportament, en que les concentracions de DCL són superiors a les de CL, s'observa en tots els lots, com per exemple els que es mostren en la Gràfica 4.10.



Gràfica 4.10.- Comparació % de DCL i CL durant procés síntesi de TPU

En la Gràfica 4.10 es mostra els percentatges de CL i DCL en els tres punts (M1, M2 i M6) de control del procés de fabricació de la PCL i el TPU. En aquesta gràfica s'evidencia que el comportament dels dos compostos volàtils al llarg del procés de producció no és el mateix. Encara que la concentració de CL sigui elevada al finalitzar la producció de PCL, a causa de la elevada temperatura emprada (punt M1), assolint valors similars als del DCL, aquesta concentració disminueix fins a valors propers al 0,1 %, com és el cas del lot nº 27 representat en la Gràfica 4.10. En canvi, a la concentració de DCL no s'observa cap disminució significativa al llarg del procés de fabricació. Per tant, en el cas de DCL la quantitat de d'aquest compost sembla estar determinada des del inici de la síntesi de PCL.

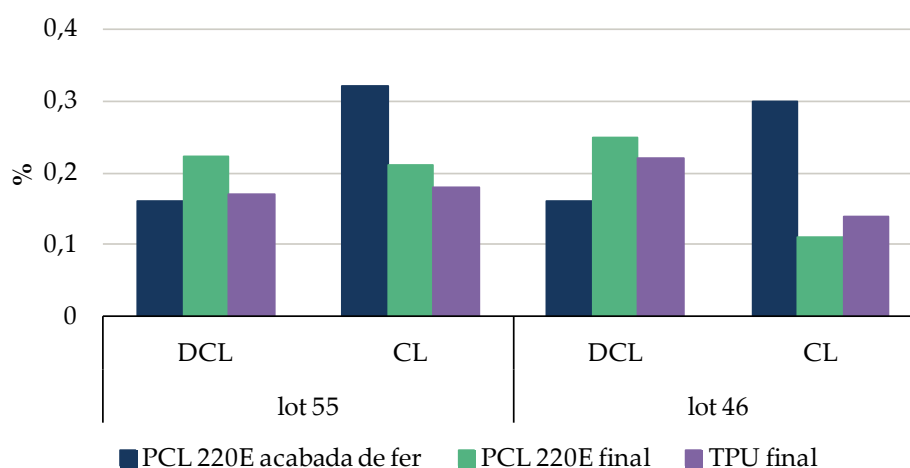
Amb l'objectiu de disminuir la concentració de les dues molècules volàtils en el producte final, es va modificar experimentalment el procés de producció de la PCL a la planta de Lubrizol, respecte al que s'havia emprat fins aquell moment. Aquesta nova PCL que s'anomenarà a partir d'ara PCL 220E, i els canvis en la seva producció poden ser resumits com segueix:

- quan el reactor s'ha carregat amb ϵ -caprolactona el BDO i s'ha escalfat fins a 100 °C, es fa el buit fins a disminuir la humitat a valors inferiors 0,02%
- el catalitzador s'afegeix a una temperatura més baixa que l'habitual
- la seva temperatura de reacció és 15 °C més baixa (i.e. 165°C)

- la temperatura de la reacció és 15°C inferior a la estàndard, és a dir la CL es polimeritza a 165°C
- finalment, i més important, durant el procés de refredament de la PCL es fa el buit per eliminar la CL en equilibri amb el polímer.

Es van determinar les concentracions de CL i de DCL en els tres punts de control habituals, en dos processos de producció de TPU, lots 46 i 55 amb el procediment modificat PCL 220E. Com es pot observar a la Gràfica 4.11 hi ha diferències ostensibles respecte als percentatges de DCL observats amb les policaprolactones obtingudes per procediments estàndard. La concentració de DCL en la PCL 220E, al voltant de 0,2%, és aproximadament la meitat de la quantitat trobada en les PCL estàndard (entre 0,4 i 0,3%). En canvi, aquesta diferència entre els dos tipus de PCL no s'observa en les concentracions de CL, que són similars als obtinguts en PCL preparades per procediments estàndard. Com es pot observar amb la Gràfica 4.10 i la Gràfica 4.11, el percentatge de CL no varia de forma significativa respecte als valors obtinguts amb mostres de PCL obtingudes per procediments estàndards. Per tant, es pot concloure que la concentració del DCL en la PCL i també en el TPU es pot reduir modificant les condicions de la reacció i, especialment, fent el buit durant el refredament de la PCL.

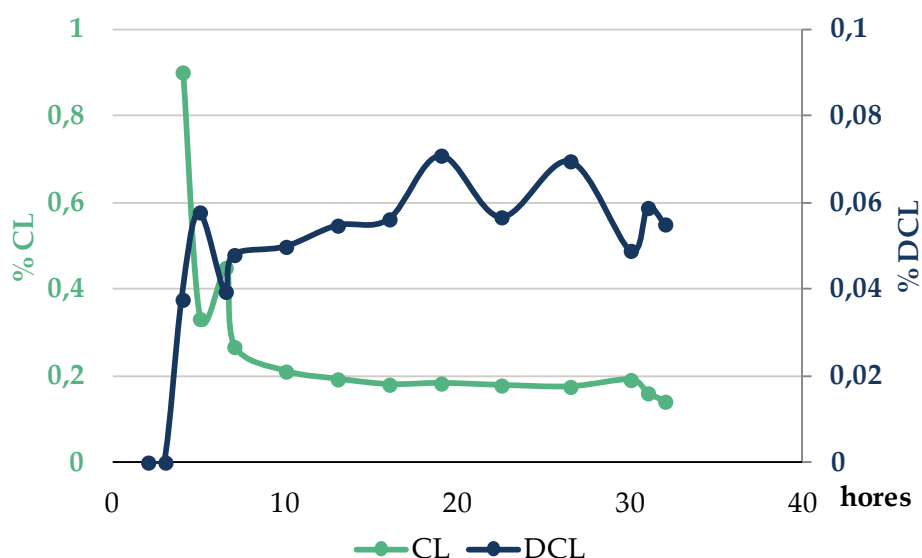
Els resultats obtinguts amb el procediment PCL 220E van ser un avenç significatiu en la reducció del total de volàtils en els TPU, si bé la producció de la PCL per aquest procediment requeria més temps que el procediment de la PCL estàndard. No obstant, com que la reducció dels VOC en els TPU era un punt essencial per a la seva comercialització, es va decidir fer alguna modificació afegida en el procés de fàbrica de la PCL 220E.



Gràfica 4.11.- Comparació % DCL i CL d'una PCL 220E

Es va sintetitzar de nou una PCL 220E amb la diferència d'aplicar buit durant tot el refredament de la PCL, amb una disminució de temperatura en dos etapes, primer a 120 °C i seguidament a 90 °C. En aquest cas, es va fer un seguiment de la concentració

dels dos compostos orgànics volàtils amb mostres preses a cada hora de la reacció. Seguidament aquesta PCL es va utilitzar per a la fabricació de TPU, seguint el procediment estàndard.



Gràfica 4.12.- Monitoratge CL i DCL des de la síntesi de PCL 220E fins a la obtenció de TPU

L'aplicació de les modificacions esmentades durant el procés de fabricació de la PCL 220E no va tenir gaire repercussió respecte a la concentració de CL lliure, però sí va tenir un efecte molt significatiu en la concentració del DCL, tal i com s'observa a la Gràfica 4.12. Els valors no van superar en cap moment el 0,1% quan en els dos lots originals de la PCL 220E, sense aplicar un refredament per etapes, estaven al voltant del 0,2 % (Gràfica 4.11).

El resultat descrits fins aquest punt mostren que el DCL es forma durant el procés de polimerització de la CL, que no es reequilibra per efecte de la temperatura, és a dir, és un equilibri extremadament lent. Per tant, si s'elimina mitjançant un refredament per etapes i aplicant buit durant el procés, la concentració del DCL es pot reduir substancialment. En el cas de CL, aquest factor no té la mateixa conseqüència degut a la existència de la reacció d'equilibri relativament ràpid amb la PCL. Per tant, probablement a mida que s'extreu la CL de la mescla mitjançant el buit, es va formant més Cl a través de la despolimerització.

La següent modificació que es va introduir en el procés de producció, adreçada a reduir els VOC va ser aplicar el buit durant la síntesi del TPU. En aquest cas, Lubrizol no ens va proporcionar el monitoratge de tot el procés de fabricació des de PCL fins a TPU. Només ens van proporcionar dues mostres de TPU de dos lots diferents en els quals durant la seva fabricació es va realitzar buit en l'extrusora. El resultat va ser un percentatge de CL per sota del límit de detecció de la tècnica cromatogràfica, inferior al 0,01% i no es va detectar DCL.

Com a resum, el desenvolupament en aquest projecte d'un mètode cromatogràfic ràpid i fiable ha permès dur a terme una optimització racional de la disminució del VOC dels TPU produïts en base a policaprolactones. Cal fer notar que en cas de no haver disposat d'aquest mètode analític, l'optimització hagués estat més costosa en temps i recursos, probablement mitjançant un procés de prova /error i sense probablement garanties d'èxit final. A partir d'aquest estudi es pot concloure que la temperatura de producció de la PCL és el factor determinant per produir concentracions significatives de ϵ -caprolactona i del seu dímer corresponent en el TPU final. Respecte a la CL es va corroborar l'existència d'una reacció de despolimerització reversible amb la policaprolactona, fent que la realització de buit durant el refredament de la de PCL no tingués resultats satisfactoris, ja que durant els processos de refredament amb buit i/o durant l'emmagatzematge de la PCL fosa a 80°C, abans de la producció del TPU, es torna a reequilibrar la concentració de CL. En canvi durant la síntesi de TPU, si es s'aplica el buit, la reacció de despolimerització ja no té temps de produir-se i s'aconsegueix eliminar pràcticament la CL del TPU final. Pel que fa a DCL, la temperatura és condicionant a l'inici de la reacció. En aquest cas, com no hi ha una reacció de despolimerització reversible, l'aplicació de buit durant el refredament de PCL permet eliminar la major part del DCL format com subproducte en la síntesi de la PCL. Amb tot, la reducció de la concentració, fins la pràctica eliminació, són encara més satisfactoris si el buit es realitza en l'extrusora durant la producció de TPU.

5 Relació entre índex acidesa i la concentració de monòmer en policaprolactones

Durant la fabricació de policaprolactones per apertura d'anell (ROP) de la ϵ -caprolactona s'utilitza l'índex d'acidesa (IA), expressat com mg de KOH necessaris per neutralitzar l'acidesa d'un gram de mostra, com un dels criteris per donar per finalitzada la reacció. El valor de referència en aquest cas és de 0,2 mg de KOH/ g PCL, que correspon a 3,6 mmol d'àcid/kg PCL. Malgrat que la reacció de formació de la PCL a partir del seu monòmer no comporta cap intermedi àcid, les traces d'aigua en el reactor o en el propi monòmer poden produir, en presència del catalitzador àcid de Lewis i a les temperatures requerides per a la polimerització, petites quantitats de l'àcid 6-hidroxihexanoic. Aquest pot incorporar-se a la PCL mitjançant un procés marginal de condensació clàssica, també anomenat per etapes, que és més lent que el mecanisme de ROP, que és el més important en aquest cas. La Figura xx mostra els dos mecanismes, ROP i de condensació, de creixement de la cadena de PCL. Com la presència d'àcid té un efecte negatiu en la reacció de formació del TPU, és important que la PCL emprada tingui una concentració molt baixa d'àcid 6-hidroxihexanoic. D'altra banda, aquest àcid pot actuar com un iniciador del mecanisme d'apertura d'anell de la lactona, a través de l'alcohol, generat cadenes amb la terminació en un grup àcid. De nou aquestes poden incorporar-se cadenes de PCL mitjançant un mecanisme de condensació. Les reaccions esmentades estan resumides en la Figura 5.1

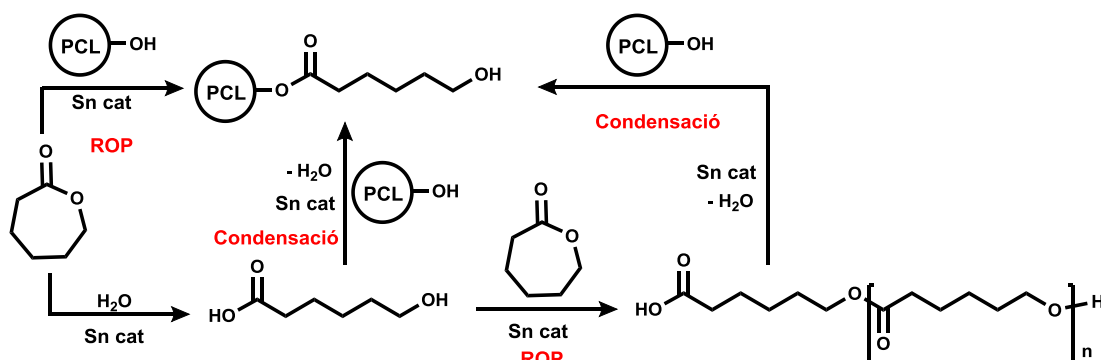


Figura 5.1.- Mecanismes de creixement ROP i de condensació per a la formació de PCL

En la producció d'una sèrie de lots de PCL es va detectar un IA anòmalament alt en relació al valor de referència, que és el mostraven PCL preparades prèviament en idèntiques condicions experimentals. Es va considerar la hipòtesi de que el valor elevat

de IA podria estar relacionat amb la concentració anòmalament elevada de CL lliure trobada a aquestes mateixes mostres de PCL. Cal aclarir que aquesta es fonamentava en que l'anàlisi del IA consisteix en una valoració àcid-base usant una dissolució hidroalcohòlica diluïda i estandarditzada de KOH com agent valorant. D'aquesta forma es determina la quantitat d'àcid present a la mostra de PCL que, com s'ha comentat prèviament, pot provenir tant de l'àcid 6-hidroxihexanoic, com de terminacions àcides de cadena polimèrica. No obstant és també possible que si la concentració de ϵ -caprolactona és anòmalament elevada, aquesta reaccioni amb el KOH, obtenint-se llavors un índex d'acidesa erroni i superior al real, Figura 5..

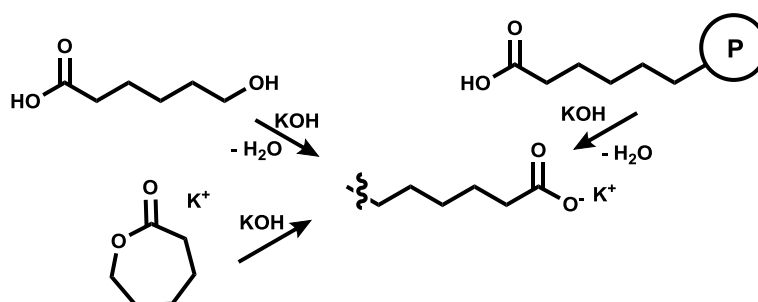


Figura 5.2.- Reacció del KOH amb l'àcid 6-hidroxihexanoic, amb polímers amb terminacions àcides i amb CL

Per a què la presència de la CL sigui una interferència en la valoració de l'índex d'acidesa és necessari que l'apertura de l'anell de lactona sigui suficientment ràpida, en les condicions de valoració àcid-base emprades en aquesta anàlisi del IA, ja que la neutralització de l'àcid és pràcticament instantània.

Per començar aquest estudi es va utilitzar una de les mostres de PCL problemàtiques, de la que es determinà les concentracions de CL i DCL mitjançant GC-FID i el pes molecular per RMN de ^1H , Taula 5.1.

Pes molecular	%CL	%DCL
3450	0,09	0,18

Taula 5.1.- Pes molecular, % CL i % DCL de PCL de la mostra emprada per l'estudi

Seguidament, es va realitzar l'anàlisi de IA de la mateixa mostra. A continuació, es van realitzar diversos anàlisis d'índex d'acidesa de la PCL a la que es van afegir quantitats controlades de CL. Es podria esbrinar d'aquesta forma si es produïa algun efecte de la concentració de CL lliure en el valor de IA. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 5.2.

Les primeres entrades de la Taula 5.2 corresponen a les anàlisis de IA de PCL sense addició de CL. Els valors de IA obtinguts són una mica més alts que 1, amb una bona reproductibilitat. Cal recordar que el valor màxim acceptable per l'IA és de 0,2. Les tres últimes entrades de la Taula 5.2 corresponen a les anàlisi de IA de mostres de PCL a les s'ha afegit CL per assolir una concentració de CL de 5 a 10 vegades superior el valor inicial de la PCL. Aquest augment de la concentració de CL es va fer de forma significativa, de manera que la mostra assolís valors inusuals per PCL fabricades, amb l'objectiu de poder observar clarament l'efecte sobre l'índex d'acidesa mesurat. No obstant, malgrat aquestes concentracions elevades de CL, els valors de IA obtinguts són pràcticament idèntics als determinats sense l'addició de CL. Per tant, es pot concloure que la concentració de CL no té efecte sobre les anàlisis de l'índex d'acidesa.

mmols CL afegits / g PCL	mmols CL totals / g PCL	%CL	IA mg KOH/ g PCL
0	0,008	0,09	1,12
0	0,008	0,09	1,05
0	0,008	0,09	1,03
0	0,008	0,09	1,06
0,03	0,038	0,43	1,03
0,05	0,058	0,66	1,08
0,08	0,090	1,03	1,09

Taula 5.2.- Anàlisi de l'índex d'acidesa de la PCL fabricada en Lubrizol

Per a completar l'estudi es va decidir analitzar l'índex d'acidesa de la ϵ -caprolactona pura. Els resultats es troben recollits a la Taula 5.3.

g CL	ml KOH 0,0250 M	IA
1,00	1,30	0,49
1,09	1,10	0,19
1,12	1,45	0,69
1,05	1,30	0,53
1,01	1,00	0,14

Taula 5.3.- Anàlisi de IA de CL pura

Com es pot veure en la Taula 5.3, els valors obtinguts de IA son molt poc reproduïbles, malgrat utilitzar quantitats de ϵ -caprolactona similars per a cada la valoració. A banda, el punt d'equivalència detectat pel viratge de la fenolftaleïna no es nítid, ja que el color fúcsia desapareix després d'uns segons, el que indica que en la valoració hi ha una reacció lenta involucrada, que és l'apertura de l'anell. En tot cas, si la hidròlisi de la lactona fos completa per a 1 g de CL pura s'haurien de gastar 350 ml de KOH a 0,0250 M, que és l'emprat en la determinació de l'IA. Per tant, la lactona pura pateix un reacció d'hidròlisi bàsica, encara que la reacció és més lenta que una reacció de valoració àcid-base estàndard. El fet de que aquesta reacció d'hidròlisi de la CL no afecti a la determinació de l'IA, tal com s'ha conclòs prèviament, té dos motius. Primer, la concentració de la CL en el medi de la valoració del IA de la mostra real és molt petita i, previsiblement, la reacció d'hidròlisi és d'orde 1 respecte a la lactona. Conseqüentment, la reacció d'hidròlisi esdevé molt més lenta que en el cas de la valoració de la CL pura i no interfereix en la valoració dels grups àcids de la mostra. El segon motiu és que la base afegida en la valoració reacciona ràpidament amb l'àcid orgànic per formar l'anió carboxilat, molt menys nucleòfil que l'anió hidròxid; és a dir, durant la valoració de la PC, la concentració d'anions hidròxid, que són els que podrien atacar la lactona, es manté en valors molt petits i només creix després del punt d'equivalència.

Com a conclusió final, es pot afirmar que els valors elevats de IA mesurats en els lots de policaprolactones no són deguts a la presència de concentracions anòmalament elevades de CL, sinó a altres causes. El fet de que s'hagin trobat en aquestes mostres valors elevats de IA i de concentració de monòmer cal considerar-ho purament accidental.

6 Policaprolactones iniciades amb polisiloxans funcionalitzats.

Els polisiloxans, freqüentment coneguts amb el nom vulgar de silicones, són polímers híbrids orgànics/inorgànics. Aquests polímers tenen una ampla varietat d'aplicacions, que abasten des de substàncies líquides emprades com a lubricants, antiescumants o additius per cosmètica fins a elastòmers, adhesius, aplicacions en medicina, segellants, etc. Els polisiloxans són coneguts, entre altres coses, per la seva biocompatibilitat, nul·la inflamabilitat, naturalesa hidrofòbica i, a més, són estables en un ampli interval de temperatures i no s'alteren per la llum.[1]

S'han descrit que elastòmers copolimèrics que incorporen policaprolactones i polisiloxans, mostren una temperatura de transició vítria molt baixa (-120 °C), elevada estabilitat tèrmica, gran resistència a la radiació UV, millora de la permeabilitat de molts gasos, a banda de baixa tensió superficial, que es manifesta en suavitat al tacte i propietats antiadherents.[2]

Els polisiloxans són insolubles amb la majoria de polímers provocant una mescla heterogènia amb quasi tots els polímers orgànics.[3] Com a conseqüència, en una mescla de polímers a la que s'afegeixi un polisiloxà, aquest migra cap a la superfície, fent que la seva presència predomini per sobre dels altres components quant a les propietats superficials del material.[4] No obstant, en aquestes mescles, els polisiloxans no romanen en la superfície per períodes llargs de temps, ja que són gradualment expulsats de la matriu polimèrica en la que el polímer de silici és insoluble. És per aquest motiu, que una alternativa per usar polisiloxans com additius dels polímers, si és volen mantenir les propietats superficials, és la síntesi de copolímers que continguin aquest fragment polisiloxà unit covalentment a la matriu polimèrica. D'aquesta forma, en el mateix compost, hi ha una part orgànica, miscible amb el polímer i que actua d'ancoratge del polisiloxà al material i que, en principi, hauria de permetre la migració del fragment polisiloxà a la superfície, conferint al material l'acabat superficial desitjat. No obstant, en aquest cas la unió amb la matriu del polímer les propietats no s'ha de perdre per efecte del contacte superficial o l'abradió, a diferència del que succeeix quan s'usa el polisiloxà com un simple additiu.

L'estudi que ací es descriu consisteix en la caracterització estructural d'una sèrie de policaprolactona, per a la seva aplicació como poliols en la fabricació d'un TPU, en la que l'iniciador, en lloc de ser un diol, que és la formulació habitual, són bis(3-hidroxipropil)polisiloxans, amb diferents pesos moleculars, que anomenarem amb l'acrònim PDMS-PH. La Figura 6.1 mostra l'estructura d'aquests polisiloxans

funcionalitzats, així com el procediment de síntesi estàndard per aquest tipus de compostos.

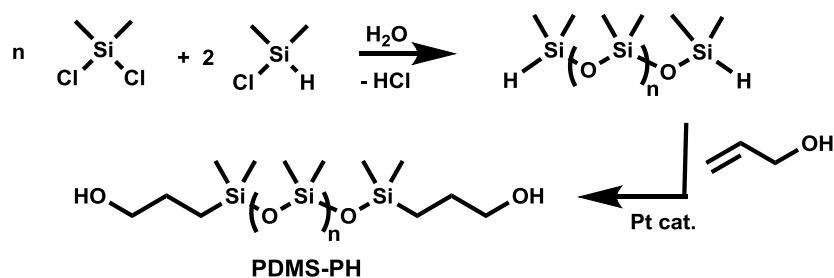


Figura 6.1

El procediment de síntesi emprat a l'empresa per preparar les policaprolactones iniciades amb PDMS-PH va ser el mateix que l'usat per preparar-les amb un diol, com el 1,4-butanodiol, com iniciador. Es tractava, per tant, de caracteritzar aquests nous polímers, és a dir, determinar el seu pes molecular i estructura, en particular establir quina fracció de les terminacions corresponia a l'alcohol de PDMS-PH. Figura 6.2

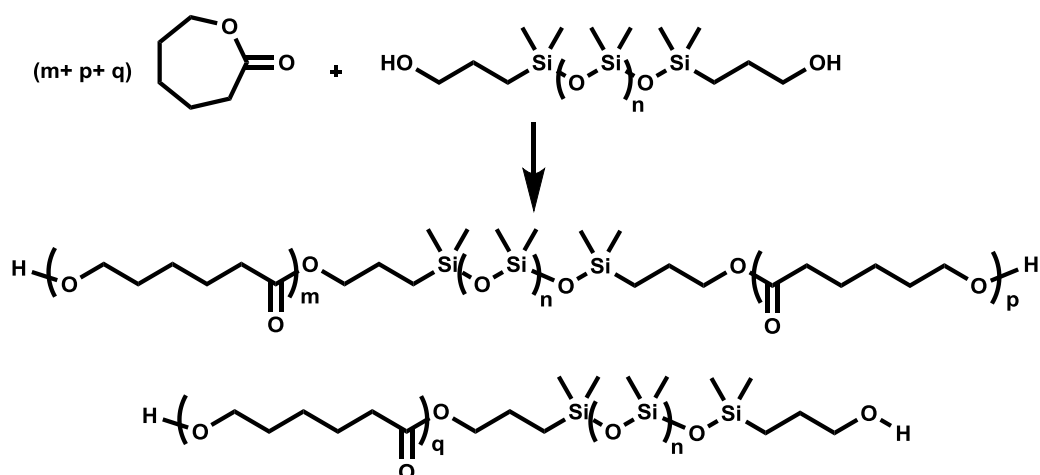
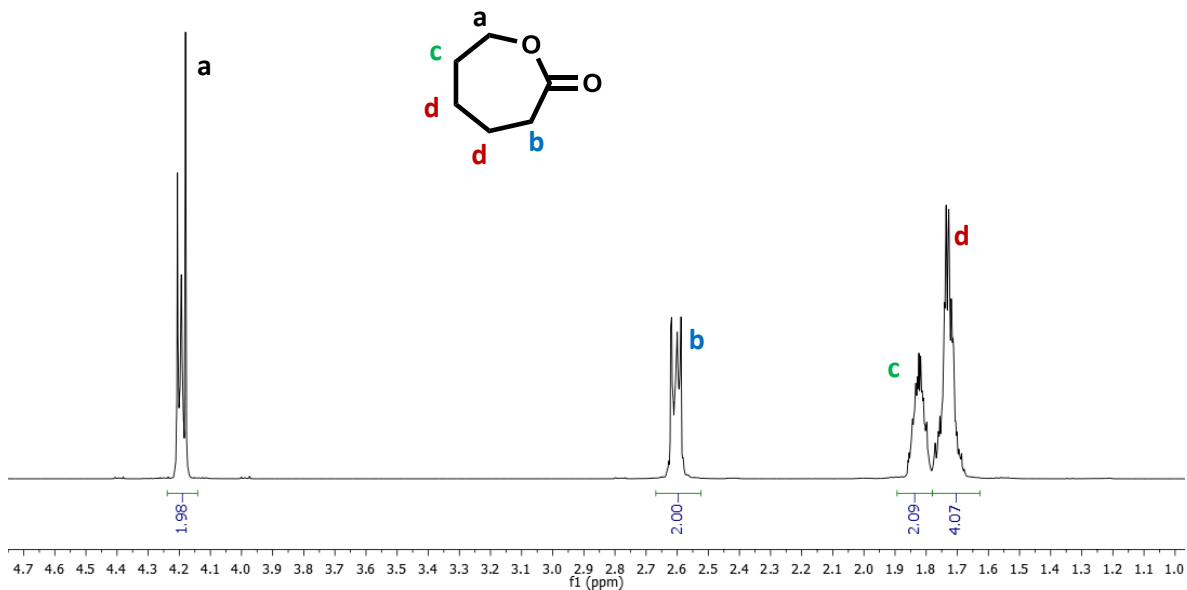
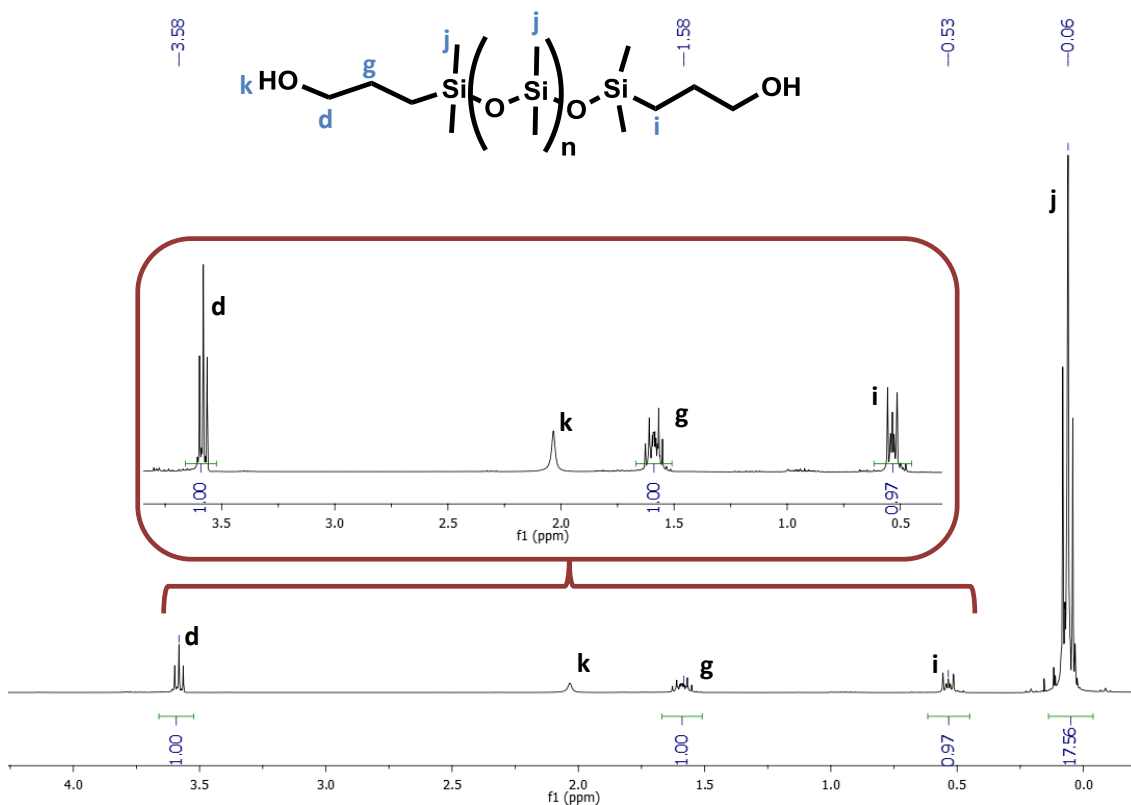


Figura 6.2.-Reacció general formació de les policaprolactones iniciades amb polisiloxans

Per començar l'estudi, es varen registrar els espectres de ^1H RMN dels reactius, la ϵ -caprolactona i un PDMS-PH de pes molecular nominalment 1000, d'acord amb les especificacions del subministrador (Espectre 6.1 i Espectre 6.2).



Espectre 6.1.- RMN ^1H (360,13 MHz) de caprolactona. Dissolvent: CDCl_3



Espectre 6.2.- RMN ^1H (400,13 MHz) de PDMS-PH. Dissolvent: CDCl_3

La caracterització de la ϵ -caprolactona s'ha discutit anteriorment i no mereix major comentari, només s'ha inclòs en aquest capítol per facilitar la comprensió de l'anàlisi posterior. Pel que fa a l'Espectre 6.2 corresponent al PDMS-PH, una vegada identificats tots els pics, es varen escollir els senyals *i*, *g* i *d* com característics dels metilens del fragment 3-hidroxipropil, essent la mitjana de les tres integrals 0,99. D'altra banda, el senyal *j* correspon als fragments polisiloxà. Per determinar la relació entre el nombre

d'aquests grups en relació als 3-hidroxiopropil és necessari normalitzar les integrals respecte al nombre de protons de cada grup. Per tant, la integral del senyal j , que correspon als metils es va dividir entre sis protons corresponents als grups $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ i la integral corresponent a la mitjana dels senyals metilènics es divideix entre quatre que és el nombre de protons de cadascun dels tipus de metilens del fragment 3-hidroxiopropil. Un cop les integracions dels senyals estan normalitzats, de la relació entre elles s'obté la proporció (R) entre els grups $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ i el metilens terminals $\text{CH}_2\text{-OH}$.

$$\text{CH}_3 (j) = 17,56 \quad j' = \frac{j}{n^{\circ}H} = \frac{17,56}{6} = 2,927$$

$$\text{CH}_2 \text{ mitjana valors } (i, g \text{ o } d) = 0,99 \quad d' = \frac{2(\text{CH}_2)}{n^{\circ}H} = \frac{0,99}{4} = 0,2475$$

Per tant, la proporció resultant entre els grups ($\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$) i el grups 3-hidroxiopropil resulta:

$$R = \frac{j'}{d'} = \frac{2,927}{0,2475} = 11,826$$

Considerant que tots els grups ($\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$), excepte un, estan enllaçats a un oxigen, la fórmula per a determinar el pes molecular del copolímer és:

$$M_n(\text{PDMS-PH}) = M_w((\text{CH}_2)_3\text{OH}) \cdot 2 + M_w(\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3) + (R-1) \cdot M_w((\text{CH}_3)_2\text{-Si-O})$$

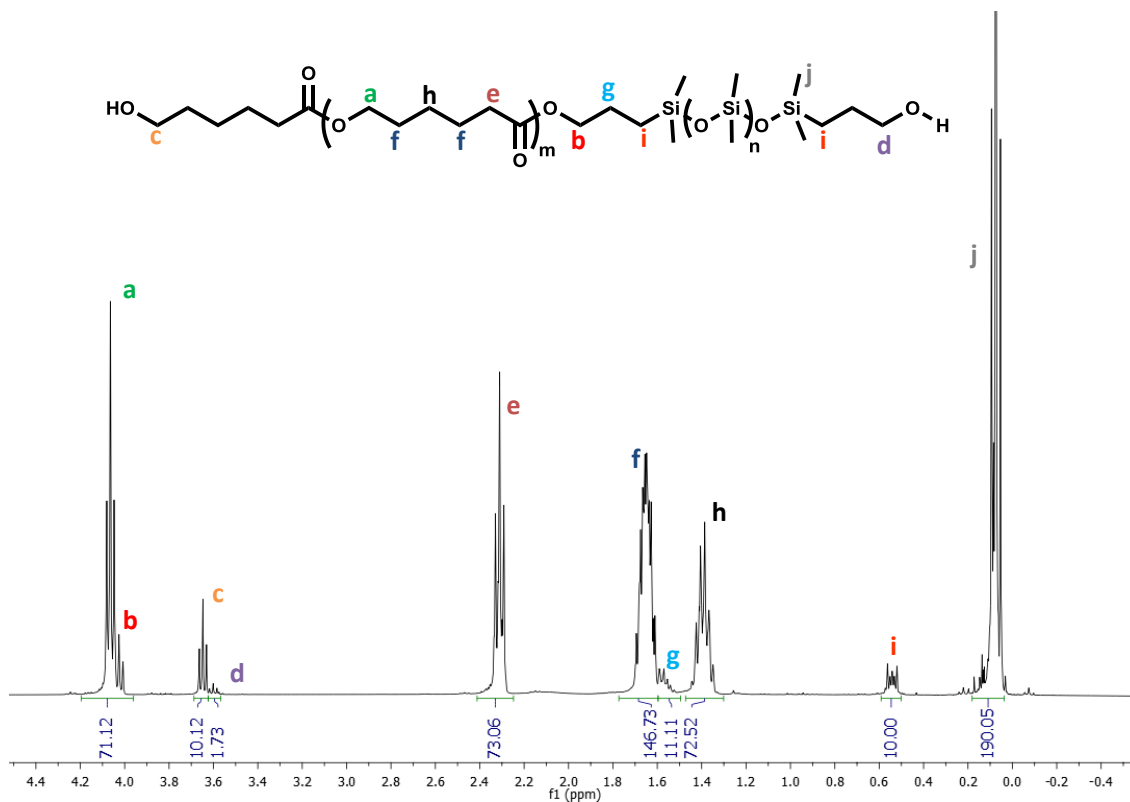
$$M_n(\text{PDMS-PH}) = 118,10 + 58,155 + 10,826 \times 74,155$$

$$\mathbf{M_n(\text{PDMS-PH}) = 980}$$

El pes molecular determinat del PDMS-PH és molt proper al valor nominal indicat per l'empresa subministradora ($M_n=1000$).

De forma anàloga a la descrita, es varen determinar els pesos molecular d'altres polisiloxans anàlegs

Un cop verificat el pes molecular dels polisiloxans funcionalitzats, es va procedir a caracteritzar les policaprolactones obtingudes a partir d'aquests. A mode d'exemple, l'Espectre 6.3 mostra l'espectre RMN de ^1H del copolímer polisiloxà-CL fabricat a Lubrizol a partir del polisiloxà de pes molecular 980.



Espectre 6.3.- Espectre RMN de ^1H (400,13 MHz) d'un dels copolímers fet a Lubrizol. Dissolvent: CDCl_3

Per determinar el pes molecular del copolímer, primerament es determina la proporció entre ϵ -caprolactona i PDMS-PH. Naturalment, com en qualsevol polímer, aquest valor serà la mitjana respecte al nombre de mols dels pesos moleculars de cada molècula. Els senyals que es van escollir per determinar la relació CL/PDMS-PH varen ser el senyal *e* que correspon als hidrògens α -carbonílics de la caprolactona i el senyal *i* que correspon al metilè directament enllaçat amb el silici. Al igual que en la determinació del pes molecular del PDMS-PH, es van normalitzar els valors de les integrals dels senyals seleccionats de l'Espectre 6.3. Finalment, a partir dels valors de les integrals normalitzades, es va obtenir la relació R, que representa els mols de CL per cada PDMS-PH:

$$e = 73,06 \quad e' = \frac{e}{n^{\circ} \text{H}} = \frac{73,06}{2} = 36,53$$

$$i = 10,00 \quad i' = \frac{i}{n^{\circ} \text{H}} = \frac{10,00}{4} = 2,500$$

$$R = \frac{e'}{i'} = \frac{36,53}{2,500} = 14,61$$

Una vegada determinat la relació entre mols de ϵ -caprolactona per cada PDMS-PH, el pes molecular es calcula simplement:

$$M_n = M_w(\epsilon\text{-caprolactona}) \times R + M_w(\text{PDMS-PH})$$

$$M_n = 114,14 \times 14,61 + 979$$

$$M_n = 2650$$

Els valors obtinguts de tots els copolímers analitzats es troben en la Taula 6.1. En aquesta taula es mostren també el pesos molecular teòrics, calculats a partir de la relació de CL i PDMS-PH emprats en la reacció.

Finalment es va determinar la fracció de terminacions de molècules que corresponien al fragment 3-hidroxipropil del PDMS-PH. Aquest valor es representatiu de la reactivitat d'aquesta terminació respecte a les que es van formant a partir de l'apertura d'anell de la ϵ -caprolactona. La manera més simple de calcular aquesta fracció és analitzant els senyals corresponents als metilens $\text{CH}_2\text{-OH}$ de les terminacions del PDMS-PH, que integren 1,73, respecte a les terminacions totals, que són la suma d'aquestes més la de la terminacions $\text{CH}_2\text{-OH}$ de la caprolactona o, més correctament, del 6-hidroxihexanoat. La suma d'ambdues integrals és 11,85 i en aquest cas, per tractar-se de grups amb el mateix nombre d'hidrògens, no es necessària cap normalització. Per tant, la relació entre aquests dos valors indica que la fracció de terminacions d'alcohol de PDMS-PH per aquest copolímer és del 15%.

Com a resum, a la Taula 6.1 es mostra com a exemple el resultat de tres copolímers d'aquest tipus.

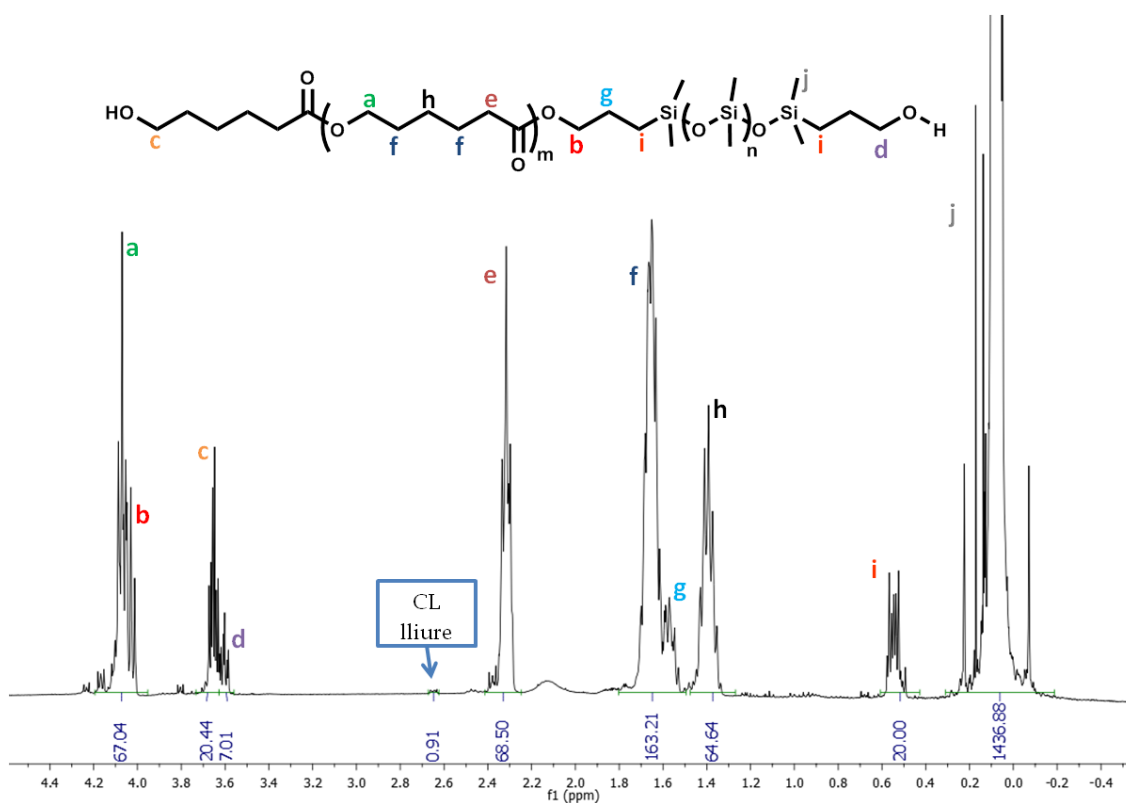
	Mn teòric copolímer	Mn copolímer (RMN ^1H)	Proporció CL/PDMS-PH	% PDMS-PH terminals
Polímer 1	2500	2650	14,6	15
Polímer 2	3500	3880	24,9	10
Polímer 3	4000	4730	32,0	9

Taula 6.1.- caracterització dels copolímers PDMS-PH/CL

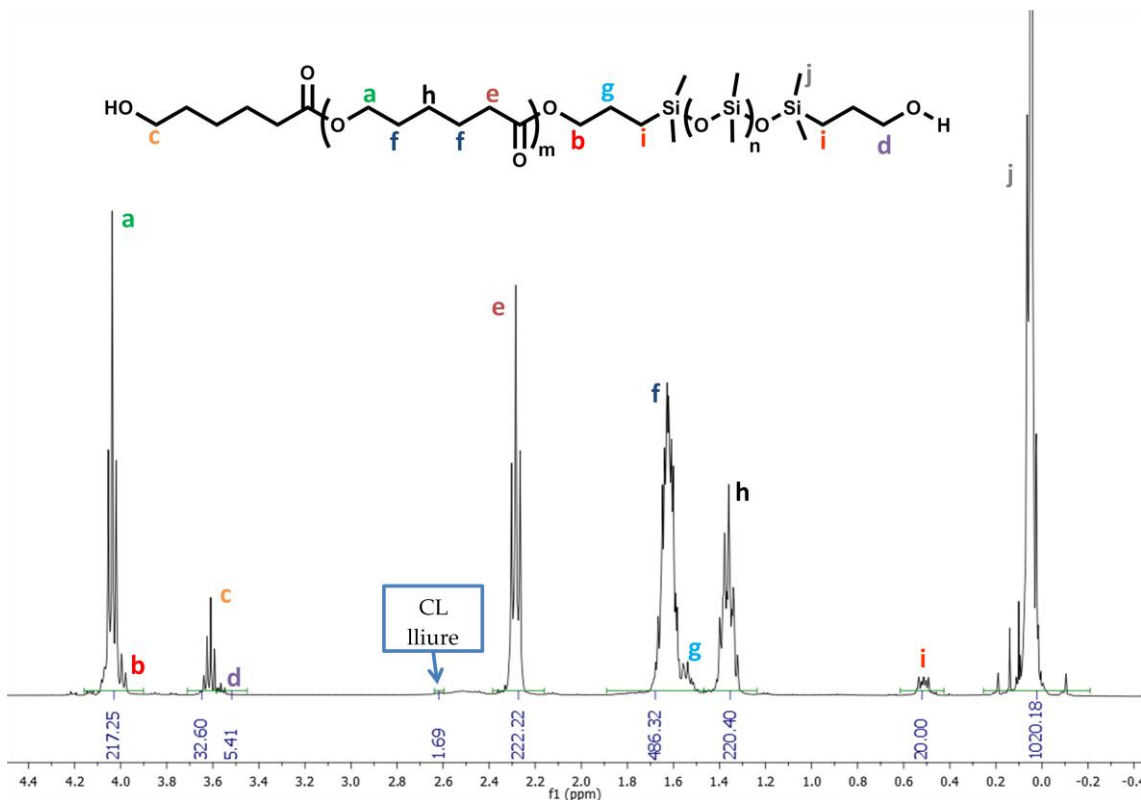
Tal i com s'observa a la Taula 6.1, la diferència dels valors obtinguts mitjançant l'anàlisi dels espectres per RMN de ^1H són sempre superiors als calculats teòricament a partir de la relació dels reactius emprats. Aquesta diferència augmenta amb el pes molecular, probablement a causa de que la diferència entre els valors de les integrals dels senyals emprats per determinar el pes molecular augmenta i el valor de la menor, corresponent a la proporció d'iniciador, es fa més petit, estant més sotmès a imprecisions en la integració. La Taula 6.1 també mostra que la proporció de terminacions de molècula en alcohol de l'iniciador (% PDMS-PH terminals) es manté relativament alta, fins i tot quan la relació caprolactona/iniciador és alta. Això significa

que la fracció de molècules, com la mostrada en la part inferior de la Figura 1.2, oscil·la entre el 10 i el 20%. D'aquest resultat es pot concloure que, malgrat l'aparent similitud estructural, la reactivitat de l'alcohol de la terminació 3-hidroxiopropanol del PDMS-PH és inferior a la d'una terminació 6-hidroxihexanoat provinent d'una caprolactona. Es podria suposar que la diferència està relacionada amb la incompatibilitat del fragment polisiloxà amb la caprolactona, que impediria l'aproximació de la segona a la terminació que està més propera al polisiloxà. El resultat que es descriu a continuació sembla apuntar en aquesta direcció.

Es va assajar la preparació d'un copolímer realitzat amb un PDMS-PH de pes molecular 2100, més alt que l'emprat anteriorment, i ϵ -caprolactona usant el procediment habitual i es varen obtenir dues fases, que es diferenciaven en la proporció de la relació CL/PDMS-PH. La fase superior (Espectre 6.4) consistia en un copolímer d'un pes molecular inferior al copolímer de la fase inferior (Espectre 6.5).



Espectre 6.4.- RMN de ¹H (400,13 MHz) del copolímer menys dens i de pes molecular inferior



Espectre 6.5.- RMN de ^1H (400,13 MHz) del copolímers més dens i pes molecular superior.

De la mateixa forma que en els copolímers anteriors, es va determinar el pes molecular de les dues fases, la proporció de CL/PDMS-PH i la proporció de PDMS-PH terminal respecte al total de terminacions. El resultats es troben resumits a la Taula 6.2.

	Mn PDMS-PH	Mn copolímer (RMN ^1H)	Proporció CL/PDMS-PH	% PDMS-PH terminals	% CL lliure
Copolímer menys dens	2100	2890	6,9	25	1,3
Copolímer més dens	2100	4640	22,2	14	0,8

Taula 6.2.- Paràmetres de les dues fases del copolímer.

Un dels paràmetres més destacables de la Taula 6.2 és l'elevada fracció mesurada de terminacions de l'iniciador PDMS-PH que no han reaccionat amb caprolactona. Igual que en els copolímers de la Taula 6.1, la fracció de PDMS-PH terminal disminueix a mida que augmenta el pes molecular dels polímers, però en qualsevol cas els valors assolits amb aquest iniciador, amb una cadena de polisiloxà més llarga són superiors als dels tres copolímers anteriors on es va emprar el polisiloxà amb pes molecular 1000.

L'obtenció de dues fases, juntament amb els seus paràmetres mostrats en la Taula 6.2 es poden explicar per la baixa reactivitat de les terminacions PDMS-PH per l'apertura

d'anells de ϵ -caprolactona, quan la reacció es du a terme en les mateixes condicions que les emprades en el cas d'un iniciador convencional (*i.e.* 1,4-butanodiol). Per tant, per la síntesis d'aquests copolímers, particularment si el PDMS-PH és de pes molecular elevat i es vol obtenir una mescla homogènia, son necessàries unes condicions de reacció més dràstiques i probablement una major temps de reacció. És important destacar el contingut en CL lliure observat en un i altre polímer, que indica que la reacció no s'ha completat.

REFERÉNCIES

- [1] Siltech, «Siltech - Innovative Silicone Specialties», *Brochure*, 2011.
- [2] V. V. Antić, M. V. Pergal, M. N. Govedarica, M. P. Antića, i J. Djonlagić, «Copolymers based on poly(butylene terephthalate) and polycaprolactone-blockpolydimethylsiloxane- block-polycaprolactone», *Polym. Int.*, vol. 59, núm. 6, p. 796-807, 2010, doi: 10.1002/pi.2791.
- [3] L. Tang, M. S. Sheu, T. Chu, i Y. H. Huang, «Anti-inflammatory properties of triblock siloxane copolymer-blended materials», *Biomaterials*, vol. 20, núm. 15, p. 1365-1370, 1999, doi: 10.1016/S0142-9612(99)00034-4.
- [4] Y. Kawakami i Y. Yamashita, «Synthesis and Copolymerization of Polysiloxane Macromers.», *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 25, núm. 1, p. 245-246, 1984.

7 Estudi del Sc(OTf)₃ com a catalitzador en síntesis de polièsters

7.1 Introducció

La ruta més freqüent per sintetitzar polièsters és a partir de dos tipus de monòmers, diàcids i diols. Mitjançant una reacció de condensació, en que s'elimina l'aigua formada, la reacció entre els monòmers difuncionals progressa, formant la cadena de polièster. Si es treballa amb un excés adient del diols, es poden preparar polièsters en els que les terminacions de cadena son diols, Figura 7.1.

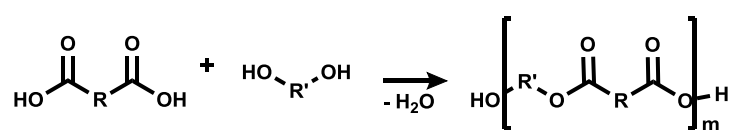


Figura 7.1.- Reacció genèrica per a la síntesi polièster a partir d'un diàcid i un diol

Segons la naturalesa dels monòmers, els polièsters es poden classificar en semiaromàtics o alifàtics. En els polièsters semiaromàtics, com el seu nom indica, un dels monòmers que el formen és aromàtic. Un dels més representatius és el polietilentereftalat, també conegut com PET (Figura 7.2), que és un dels deu plàstics més fabricats a escala mundial, produint-se 4 milions de tones al 2019. [1]. Aquest grup de polièsters és interessant per la seva rigidesa, duresa i resistència tèrmica. En canvi els polièsters alifàtics són més flexibles, la seva temperatura de transició vítria és, en general, més baixa. El seu interès deriva, a banda d'aquetes propietats que es poden fer útils per algunes aplicacions, del fet de que alguns d'ells són més fàcilment biodegradables, i per la seva biocompatibilitat.[2] Els polièsters alifàtics es fabriquen a una escala més petita que els aromàtics i el seu ús és fonamentalment com plastificants o per a la síntesi de poliuretans. Alguns dels polièsters alifàtics més utilitzats són els preparats amb 1,4-butanodiol, etilenglicol i l'àcid adípic (1,6-hexanodioic) (Figura 7.2), entre altres. Finalment, cal esmentar que els polièsters totalment aromàtics, és a dir preparats a partir de diàcids i diols aromàtics, com el format pel bisfenol A, el 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol, i l'àcid isoftàlic (Figura 7.2), també es fabriquen, però tenen un mercat més limitat a causa de la seva elevada cristallinitat, que dificulta el seu processament.

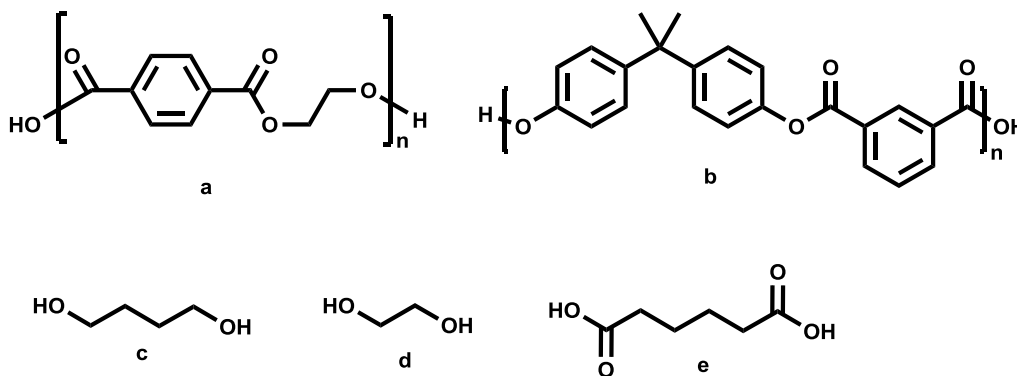


Figura 7.2.- Representació del polietilentereftalat (PET) (a), polièster aromàtic de bisfenol A i àcid isoftàlic (b) i monòmers de polièsters alifàtics, 1,4-butandiòl (c), etilenglicol (d), àcid adípic (e).

La naturalesa de les terminacions de les cadenes del polímer és un paràmetre ha tenir en compte, ja que són determinants en les propietats del polièster per algunes aplicacions. La identificació de la naturalesa de les terminacions de les cadenes que conformen el polímer, es mesura fa a partir de l'índex d'acidesa (IA) i índex d'hidroxil (IOH) del polímer. Tots dos índex es determinen mitjançant una valoració àcid-base amb una dissolució de KOH com a valorant. L'índex d'acidesa indica la quantitat de grups carboxílics que hi ha en una dissolució del polímer. S'expressa en mg de KOH emprats en la valoració dels àcids carboxílics per g polímer. L'índex d'hidroxil (IOH), mesura els mg equivalents de KOH corresponents als grups alcohol. Es mesura en una valoració per retrocés i també s'expressa en mg KOH per g de polímer. És interessant esmentar que a partir d'aquests dos índex es pot determinar el pes molecular del polímer, que és paràmetre determinant en le propietats finals dels polièster. Un exemple és la viscositat del polímer fos, una propietat molt important en el processament, per injecció o extrusió d'un termoplàstic, es pot regular modificant el pes molecular del polímer, que en el cas dels polièsters és un paràmetre relativament fàcil d'ajustar. Una altra propietat fàcil de modelar en els polièsters és la resistència a la tracció, que és important per moltes aplicacions. Aquesta es millora amb una distribució homogènia del pes molecular del polímer, és a dir, amb una baixa dispersió. Una elevada cristal·linitat, com s'ha esmentat anteriorment, pot ser un desavantatge per a la processabilitat del material, es pot regular utilitzant co-monòmers que trenquin l'ordenació de la cadena i, encara més, si aquests són ramificats, com per exemple, el diòl neopentilglicol (NPG) (Figura 7.3). L'efecte que produeixen els co-monòmers en general, i els ramificats en particular, es dificulta l'empaquetament de les cadenes de polímers. Finalment, per alguns tipus d'aplicacions pot ser necessari augmentar la rigidesa del fragment polièster. Això es pot assolir introduint co-monòmers amb funcionalitat superior a dos, per produir l'entrecruament de cadenes (*cross-linking*). Els co-monòmers que s'utilitzen habitualment per aquesta funció son poliols com la glicerina o el pentaeritritol (Figura 7.3).

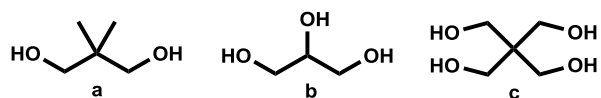


Figura 7.3.- Representació estructures de poliols: a) neopentilglicol, b) glicerina i c) pentaeritritol

L'estratègia de copolimerització abans esmentada condueix, en termes generals, a una distribució de monòmers aleatòria al llarg de la cadena polimèrica. No obstant, és possible també modular les propietats d'un polièster mitjançant l'ús de mescles de dos o més tipus de polièsters. Aquestes mescles de polímers, conegudes vulgarment amb el terme anglès de *blends*, són homogènies en el cas de mescles de polièsters, a causa de la similitud estructural d'aquests tipus de polímers.

A banda dels monòmers, els materials polimèrics industrials, contenen un cert nombre d'additius, que modifiquen de forma significativa les seves propietats i/o estabilitat. Per exemple, freqüentment s'addicionen ceres que serveixen per a millorar l'extrusió en el procés de fabricació final.[3] S'afegeixen també agents antioxidants, sovint derivats trivalents de fòsfor o fenols, absorbents de la radiació UV, carbodiimides per prevenir la hidròlisi, etc.

Els catalitzadors són un dels components essencials en la formulació dels polièsters. La seva funció, en el cas de monòmers diàcids i diols, és accelerar la reacció d'esterificació. Hi ha nombrosos compostos metàl·lics que catalitzen l'esterificació, tals com són les sals de Mn, Fe, Co, Sc, Zn, Ti [4], [5]. Un dels més estudiats i utilitzats en la indústria de polièsters i poliuretans són els catalitzadors d'estany, per les seves propietats d'àcid de Lewis.[6], [7] Com és conegut, aquests compostos activen els grups carbonílics, facilitant l'atac nucleòfil dels alcohols.

En la preparació de polièsters s'utilitzen tant sals inorgàniques de Sn(II), com compostos organometàl·lics de Sn(IV), com el dilaureat de dibutilestany (Figura 7.4).[8]

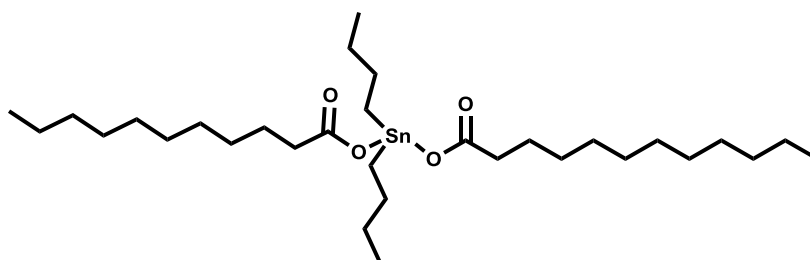


Figura 7.4.- Estructura del dilaureat dibutilestany

L'interès pels compostos d'estany en l'àrea dels polímers es remunta al 1943, amb la primera aplicació comercial del diclorur de dimetil d'estany com a estabilitzador de PVC, que prevenia la degradació durant el seu procés, evitava l'engrogiment, mantenint la transparència del polímer.[9] Posteriorment es va ampliar la utilització dels compostos d'estany per a aplicacions com la síntesi de poliuretans, biocides,

desinfectants o en pintures antivegetatives, amb compostos com l'òxid de tributilestany, fins que es va trobar que aquest compost era tòxic pel medi aquàtic i que la seva exposició podia causar efectes en el desenvolupament sexual masculí.[8] Segons els estudis establerts, l'enllaç Sn-C té molta estabilitat davant la hidròlisi, a la degradació tèrmica i a la degradació oxidativa. Per tant, els compostos organometàl·lics d'estany arriben al medi aquàtic sense degradar-se.[5] Com a conseqüència, s'han trobat nivells elevats de compostos d'estany en organismes aquàtics que són part de la nostra dieta.[10] La toxicitat d'aquests compostos depèn dels lligands que acompanyin al metall. La toxicitat augmenta amb el nombre de cadenes alquíliques i amb la disminució de la llargada de les corresponents cadenes. Per tant, un dels més tòxics és el clorur de trimetilestany que arriba a ser mortal amb la inhalació, si s'ingereix i en contacte amb la pell.[11] A nivell industrial un dels compostos organometàl·lics d'estany més utilitzats en la síntesi de polièsters i poliuretans és el abans esmentat dilaut de dibutilestany (DBTDL),[12] Figura 7.4, que segons l'Agència Química Europea està considerat com un greu perill per a la salut, ja que pot perjudicar a la fertilitat, al fetus i és irritant en contacte amb la pell i els ulls[13]. Per tant, la utilització d'aquest catalitzador no està permesa per algunes aplicacions específiques, com per exemple la fabricació d'envasos per a la indústria alimentària. L'alternativa per a la síntesi de polièsters a l'esmentat compost de Sn(IV) és el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tot i que és també tòxic pel medi ambient aquàtic amb efectes duradors, és sospitós de perjudicar a la fertilitat, al fetus i a més, és sospitós de causar defectes genètics per via nasal.[14] Degut a la toxicitat de la majoria de compostos d'estany, existeix una tendència en la indústria de polièsters a reemplaçar aquests catalitzadors, molt eficients i barats, per alternatives menys tòxiques. Per aquest motiu ens vàrem proposar l'estudi del trifluorometanosulfonat d'escandi, també anomenat triflat d'escandi, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, com a catalitzador en la síntesi de polièsters.

L'escandi és el primer element del bloc *d*. En molts aspectes aquest element mostra propietats químiques intermèdies entre l'alumini i l'itri. Malgrat que no és un element particularment rar (*ca.* 20 ppm a l'escorça de la Terra), es troba molt dispers i només s'explota en nombre limitat de llocs al món i, conseqüentment, el seu preu és elevat, limitant les seves aplicacions. A títol informatiu, el triflat d'escandi és 15 vegades més car que el clorur d'estany(II); no obstant la molt petita quantitat usada en catalitzadors podria permetre usar el primer, si el seu comportament com a catalitzador fos comparable al de la sal d'estany(II).

El catió Sc^{3+} té una densitat de càrrega de 163 C mm^{-3} , molt inferior a la del Al^{3+} , però superior a la del Y^{3+} i als cations de la mateixa càrrega dels lantànids. [15] En tot cas, amb aquest valor no és sorprenent que el compostos de Sc(III) es comportin com àcids de Lewis, especialment quan es troba en sals d'anions reconeguts com molt poc coordinants, com és el cas de l'anió triflat.

La utilització del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com àcid de Lewis per transformacions orgàniques va ser popularitzada per S. Kobayashi a partir de 1993.[16] Un dels aspectes més destacats d'aquesta sal d'escandi com a catalitzador àcid de Lewis és la seva estabilitat i que opera com un àcid de Lewis en dissolució aquosa, mentre altres catalitzadors d'aquest tipus com el AlCl_3 , BF_3 o SnCl_4 , per esmentar alguns dels més clàssics, es descomponen o desactiven en presència d'aigua.[17] No s'ha trobat una explicació satisfactòria d'aquest singular comportament del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, però podria estar relacionat amb el valor intermedi del caràcter polaritzant (*i.e.* de la densitat de càrrega) del catió i també amb la facilitat del catió aquós per modificar la seva coordinació mitjançant la coordinació-dissociació d'una molècula d'aigua làbil, que podria ser substituïda pel substrat nucleòfil que s'ha d'activar en la reacció catalítica. En darrer terme, aquesta labilitat podria estar originada pel fet que aquest catió d^0 té energia d'estabilització de camp de lligands nul·la.

Des del treball seminal de Kobayashi, nombroses aplicacions del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzador han aparegut a la literatura. Així, reaccions aldoliques, de Michael, d'al·lilació, d'acilació de Friedel-Crafts, de Diels-Alder, cicloadicions dipolars i tipus Mannich, entre moltes altres, són catalitzades de forma efectiva en aigua o mesclades de dissolvents aigua/orgànic o en fase orgànica pel $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. [18] Un avantatge addicional d'aquest catalitzador és que, per ser soluble en aigua, es pot recuperar per extracció i reutilitzar en alguns casos. Aquests resultats estan resumits en una revisió del propi Kobayashi publicada a final del segle passat.[19] A banda d'aquestes reaccions de formació d'enllaços C-C, el $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com catalitzador ha estat emprat en reaccions d'esterificació i de formació de polièsters. Remme *et al.* han descrit la transesterificació d'èsters carboxílics amb alcohols, encara que usant un 10 mol% del catalitzador,[20] una concentració inacceptable a escala industrial. En la mateixa línia, s'ha descrit que el $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (1 mol%) catalitza la transesterificació de triglicèrids i l'esterificació d'àcids grassos amb metanol per produir biodièsel sota radiació de microones.[21] Hi ha articles també sobre l'ús d'aquest catalitzador per a la formació de polièster utilitzant com a monòmer diàcid l'àcid itacònic, on en la síntesi es requereix d'una etapa intermèdia consistent en la formació del èster metílic del diàcid.[22] L'acilació d'alcohols amb anhídrids d'àcids orgànics també és catalitzada per el $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, usant 1 mol%.[23] La polimerització per apertura d'anell de ϵ -caprolactona i δ -valerolactona per obtenir els corresponents polièsters també està catalitzada per aquest compost.[24]

En resum, encara que existeixen precedents de reaccions catalitzades per $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ d'esterificació d'àcids carboxílics o transesterificació d'èsters metílics amb alcohols, les concentracions de catalitzador emprades en aquests treballs estan lluny dels valors de les emprades amb SnCl_2 (*ca.* 20 ppm) en la preparació industrial estàndard dels polièsters diols.

7.2 Objectiu

L'objectiu d'aquesta recerca és avaluar la utilització de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzador en la síntesi de polièsters. Cal fer notar que l'elevat preu de la sal d'escandi en comparació amb la sal d'estany, només justificaria en termes econòmics la substitució si la concentració del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ requerida fos molt més petita que l'emprada de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No obstant, a banda d'aquest criteri estrictament econòmic, s'ha de prendre en consideració les regulacions cada cop més restrictives respecte a la utilització de sals d'estany com catalitzadors en polímers, que poden acabar emprats en la fabricació de recipients per aliments, per exemple. Per tant, l'accés a aquest mercat justificaria un increment del preu del catalitzador, sempre que aquest es mantingués en uns valors moderats. D'altra banda, no es pot descartar que en un futur pròxim es pogués prohibir l'ús de catalitzadors d'estany per a qualsevol tipus d'aplicació. En aquest escenari, és important disposar d'una alternativa que, tot i ser més costosa, permeti continuar la producció de polièsters.

7.3 Resultats i discussió

Amb l'objectiu de realitzar un estudi comparatiu realista del comportament del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ i el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es van sintetitzar cinc polièsters en paral·lel. L'establiment de les concentracions de catalitzador es va realitzar a partir del protocol de síntesi de polièsters del nostre laboratori, en el qual s'utilitza una concentració de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 20 ppm. A partir d'aquesta concentració es van fixar les concentracions de catalitzador pels cinc polièsters:

Catalitzador	Concentració (ppm)	Concentració (mmol/kg)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	0,088
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	20	0,041
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	50	0,102
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	100	0,203
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	500	1,101

Taula 7.1.- Concentració dels catalitzadors en les reaccions assajades

Una concentració de 500 ppm és previsiblement inacceptable per una aplicació industrial en un polièster d'un preu relativament barat. S'ha investigat aquesta possibilitat per poder estudiar els efectes del catalitzador d'escandi i també perquè, si en termes de massa 500 ppm de $\text{Sc}(\text{TfO}_3)_3$ representa 25 vegades la concentració del clorur d'estany(II) emprada, en termes molars és només dotze vegades la concentració d'aquest catalitzador.

Una vegada establertes les concentracions dels catalitzadors, l'evolució de la reacció es va determinar a partir de l'índex d'acidesa (IA) de les mescles en funció del temps. Com aquest valor indica la quantitat de grups carboxílics, ens revela l'evolució de la reacció, degut a que a mesura que avança l'esterificació, disminueix la concentració de grups carboxílics. És necessari indicar que aquests polièsters, si han de ser emprats en la síntesi de poliuretans, han de ser diols. És a dir, les terminacions de la macromolècula han de ser en el monòmer diol i no en el monòmer diàcid, ja que són els alcohols els que són reactius per a la formació de grups uretà per reacció amb els grups isocianat.

Per a dur a terme aquest estudi es va decidir usar un polièster estàndard i àmpliament usat com material de partida per preparar poliuretans, com és el cas del poliadipat de 1,4-butilè, d'un pes molecular de 2000 (Figura 7.5). El procediment a seguir en l'experiment va ser el protocol que s'ha emprat en les síntesis de polièster realitzades al nostre laboratori. Aquest consisteix en afegir les quantitats adients de diol i de diàcid en el reactor i escalfar el sistema a 180 °C. Una vegada arribat a aquesta temperatura el polímer es deixa en agitació i sota nitrogen durant 10 hores aproximadament, mentre destil·la la major part de l'aigua que genera la reacció. A continuació, s'addiciona 20 ppm de SnCl₂·2H₂O i es realitza buit al sistema (4-6 mbar) fins que l'IA arribi al valor desitjat. Com es pot observar, en el procediment emprat el catalitzador no s'afegeix a l'inici de la reacció. Per tant, per a una millor reproductibilitat i comparació de l'eficiència dels catalitzadors, primerament es mesclen el dos monòmers en la relació adient en un sol reactor, la mescla s'escalfa per destil·lar la major part de l'aigua que es genera i en el moment d'addició del catalitzador, aquest prepolímer es reparteix en cinc reactors diferents per afegir les concentracions dels catalitzadors descrites en la Taula 7.1. D'aquesta forma l'inici de l'experiment és exactament el mateix en els cinc casos.

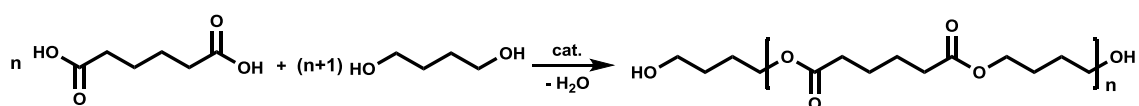
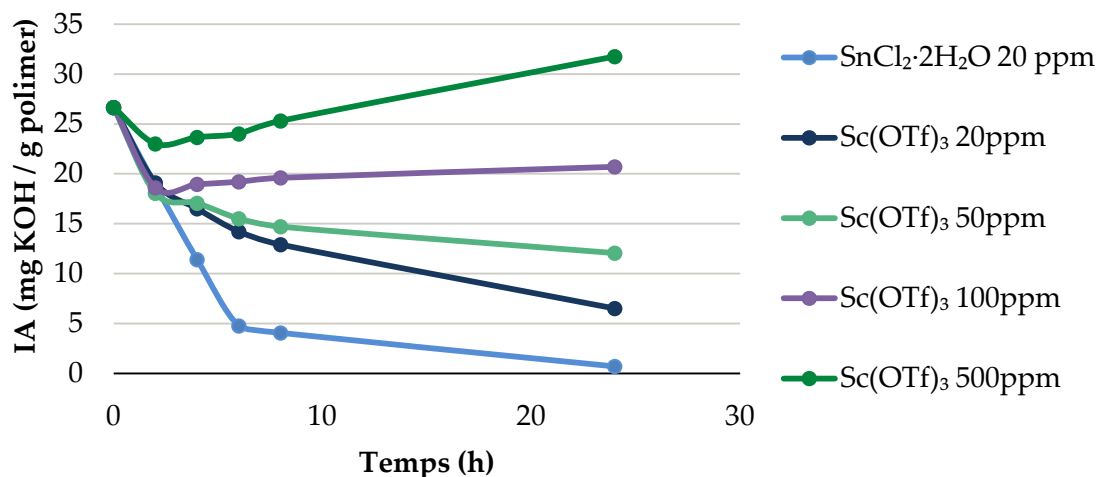


Figura 7.5.- Síntesi del poliadipat de 1,4-butilè

A partir del moment en que la temperatura de reacció arribà als 180 °C, es varen agafar alíquotes durant 24 hores. Els valors de IA obtinguts de les alíquotes de cada reacció, estan representats en la gràfica que es mostra a continuació:



Gràfica 7.1.- Evolució de la formació del poliadipat de 1,4-butenil amb catalitzadors Sc(OTf)₃ i SnCl₂·2H₂O representat com a IA vs temps

Per una millor comprensió de la Gràfica 7.1, el valor de IA necessari per a donar per finalitzada la síntesi d'un polièster depèn de l'aplicació a la qual es destini el polímer. Un valor normalment acceptat, si l'aplicació del polièsters és la preparació de poliuretans, és que aquest ha de ser inferior a 0,5 mg KOH/ g polímer. Per tant, és important que la utilització de Sc(OTf)₃ com a catalitzador permeti arribar als valors de IA desitjats, de la mateixa forma que ho fa el SnCl₂·2H₂O. Per aquesta raó es van realitzar experiments amb concentració de Sc(OTf)₃ igual i més elevades que la emprada amb SnCl₂·2H₂O.

Una primera comparació dels resultats de la Gràfica 7.1 mostra que, treballant a la mateixa concentració en massa del catalitzador d'estany (20 ppm) o en mmols (ca. 100 ppm), el triflat d'escandi produeix un avanç de la reacció inferior al clorur d'estany(II). És a dir, el triflat d'escandi és menys eficient que el SnCl₂·2H₂O en l'esterificació en les condicions emprades. Quan es va utilitzar una concentració de Sc(OTf)₃ més alta (500 ppm), la Gràfica 7.1 es va mostrar un augment del valor de IA. Aquest comportament és totalment anòmal.

La síntesi de polièsters de 1,4-butanodiol ha estat àmpliament investigada, ja que a banda de la preparació de polièster de baix pes molecular (<4000), usats com monòmers en la preparació de poliuretans, el politereftalat de 1,4-butilè (PBT) és un polièster considerat un *engineering polymer*, amb aplicacions diverses pel seu comportament aïllant i major resistència mecànica i tèrmica que el seu homòleg, molt més emprat, de etilenglicol, el comunament anomenat PET. És conegut que la síntesi de polièsters de 1,4-butanodiol presenten dues reaccions secundàries que interfereixen amb la reacció principal. La més important, i més costosa econòmicament, és la reacció de deshidratació del diol, catalitzada per àcid, que condueix al THF. (Figura 7.6).

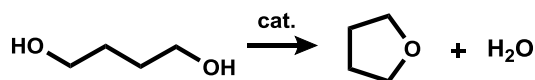


Figura 7.6.- Reacció ciclació 1,4-butanodiol

La reacció de deshidratació del BDO té lloc fonamentalment en la primera etapa de la reacció, on els diàcids actuen com catalitzadors de descomposició del diol. A mida que els grups àcids van reaccionant, la velocitat de la reacció de deshidratació disminueix. Aquesta reacció, que competeix amb la polimerització, s'ha de corregir afegint un excés de diol a la reacció o, alternativament, partint dels èsters metílics del diàcid, usant en aquest cas un catalitzador de transesterificació, normalment en una quantitat més elevada que els d'esterificació emprats quan s'usa el diàcid com material de partida [25].

La deshidratació del BDO té lloc tant quan s'usen diàcids aromàtics, com succeeix en la síntesi del PBT, així com en la síntesi dels polièsters alifàtics emprats habitualment com monòmers per la síntesi de poliuretans, però en els primers la descomposició del BDO és més ràpida, a causa de la major acidesa dels àcids aromàtics. En qualsevol cas, és difícil acceptar que aquesta reacció sigui la única causa del augment de l'acidesa observada en l'experiment amb 500 ppm de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. És cert que la reacció forma aigua, que potencialment podria hidrolitzar grups èsters ja formats, però en les condicions de reacció en les que s'observa un augment de l'acidesa, 180°C i 4-6 mbar, cal suposar que l'aigua que es forma té un temps curt de contacte amb el polímer fos. D'altra banda, en el moment d'afegir el catalitzador, la quantitat de BDO lliure és petita en comparació al BDO que s'ha incorporat a les molècules de polímer.

Una segona reacció paral·lela que es produeix durant les reaccions de formació de polièsters de BDO és l'anomenada *backbiting*. En aquesta reacció, és un BDO terminal de la cadena polimèrica el que reacciona intramolecularment per donar un àcid terminal i una molècula BDO, Figura 7.7.

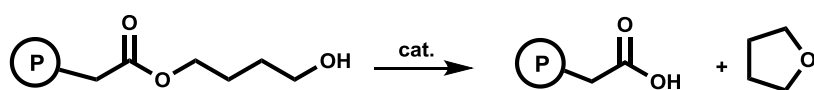


Figura 7.7.- Reacció de *backbiting* de les terminacions del polímer. P representa una cadena de polímer

A diferència de la reacció de deshidratació del BDO, la reacció de *backbiting* pren més rellevància en les fases finals de la formació del polímer, quan només queden algunes terminacions àcides per reaccionar, perquè la major part de les terminacions són alcohols i pràcticament, tots els monòmers han desaparegut per formar oligòmers. És a dir, en condicions més properes a les de la reacció quan s'afegeix el catalitzador a l'experiment. La reacció i el seu mecanisme ha estat investigada per diferents autors. Un bon resum d'aquests treballs es pot trobar en la tesi doctoral de J. Devroede [26]. El mecanisme més comunament acceptat passa per la formació d'un anell de set baules,

produït per l'atac de l'alcohol terminal al grup carbonílic que, mitjançant una eliminació intramolecular, conduiria als productes de la reacció. La formació de l'anell de set baules es veuria afavorit per la presència d'un àcid de Lewis fort com els $\text{Sc}(\text{TfO})_3$, que polaritzaria el grup carbonil, accentuant el caràcter electròfil del carboni, Figura 7.8.

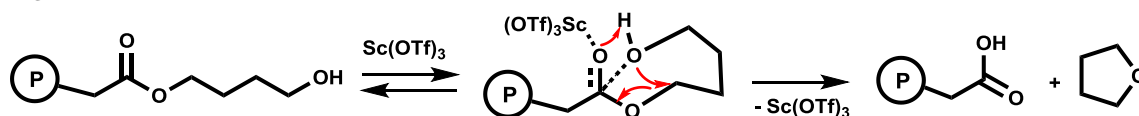


Figura 7.8.- Mecanisme més acceptat de la reacció de *backbiting*

Aquest mecanisme justificaria l'augment dels grups àcids a la mescla de la reacció quan s'afegeix el catalitzador amb un marcat caràcter d'àcid de Lewis, com és el $\text{Sc}(\text{TfO})_3$, ja que afavorirà la formació o el desplaçament de l'equilibri cap a l'intermedi cíclic, en augmentar el caràcter electrofílic del carbonil, respecte a un àcid de Lewis més feble com el SnCl_2 .

Malgrat ser l'anterior el mecanisme més acceptat per a la reacció de *backbiting*, no es pot excloure un mecanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ intramolecular. En aquest cas, el grup carboxilat terminal de la cadena polimèrica sortiria eliminat, activat per la presència de l'àcid de Lewis [27], Figura 7.9.

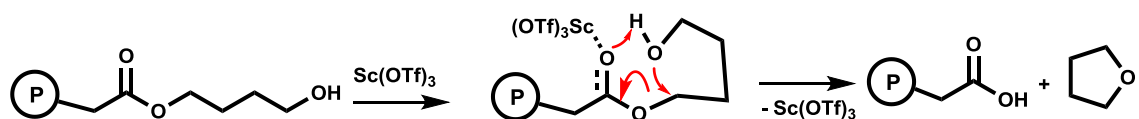
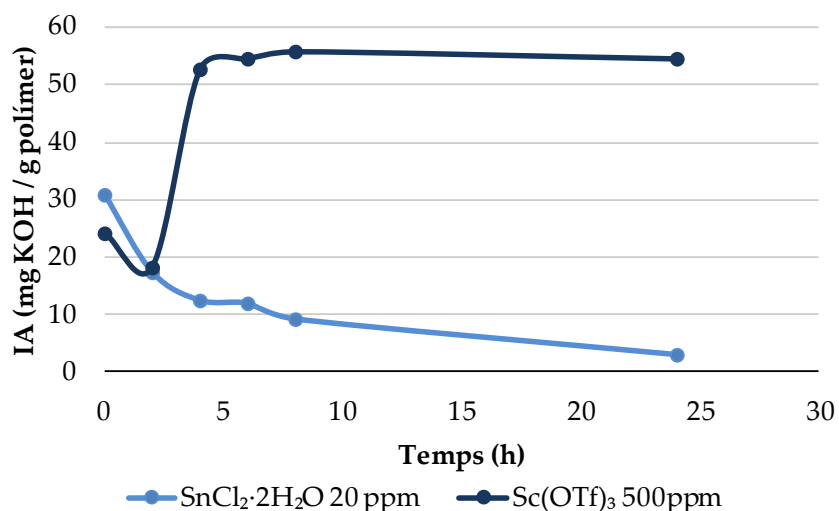


Figura 7.9.- Mecanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ degut a l'activació del grup carboxilat pel $\text{Sc}(\text{TfO})_3$

Amb l'objectiu de profunditzar el coneixement sobre el comportament del $\text{Sc}(\text{TfO})_3$, es va dur a terme de nou la síntesi de dos polièsters usant un excés del BDO del 50% mol, respecte a la quantitat estequiomètrica. Es va utilitzar el mateix prepolímer d'adipat de 1,4-butanodiol emprat en l'estudi representat en la Gràfica 7.1. En aquestes condicions es va comparar l'evolució de la reacció usant 20 ppm de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 500 ppm de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Com es pot observar en la Gràfica 7.2, l'excés de diol, en el cas del catalitzador d'escandi augmenta l'IA fins a un màxim estacionari d'aproximadament 56 mg KOH/g que s'assoleix a les vuit hores de reacció, un valor superior als 32 mg KOH/g polímer observats en l'experiment anterior representat a la Gràfica 7.1 assolits en 24h, però cal notar que en aquest cas mostrava una tendència ascendent. El valor de IA que s'assoleix usant 500 ppm de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ correspon quasi exactament a un polímer amb terminacions àcides exclusivament. És a dir, en presència d'aquest catalitzador i en les condicions de reacció estàndard per formar els polièsters, la reacció de *backbiting* és quantitativa, per formar el polímer diàcid, en lloc del polímer diol com es desitja.



Gràfica 7.2.- Evolució de l'IA de la reacció de polimerització usant un excés del 50% mol de diol.

Per tractar d'aportar llum a aquesta reacció, els cinc polièsters sintetitzats anteriorment van ser analitzats per la tècnica de RMN de ^1H . Un exemple d'un espectre de RMN de ^1H de poliadipat de 1,4-butilè amb terminacions en grups diol es mostra a la Figura 7.10. En aquests espectres és possible determinar el pes molecular (M_n) del polièster, mitjançant la relació de la integració dels protons metilènics α -alcohol i la dels protons α -oxigen d'èster. Per tant, per un polièster diol, quan major sigui aquesta relació, menor es el pes molecular.

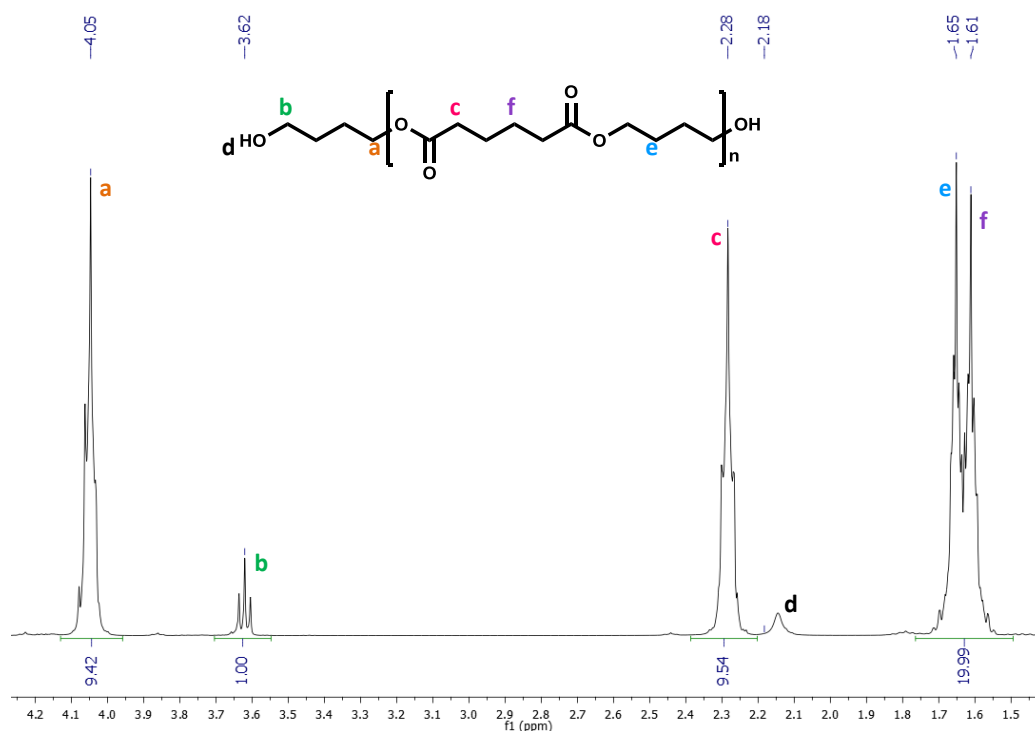
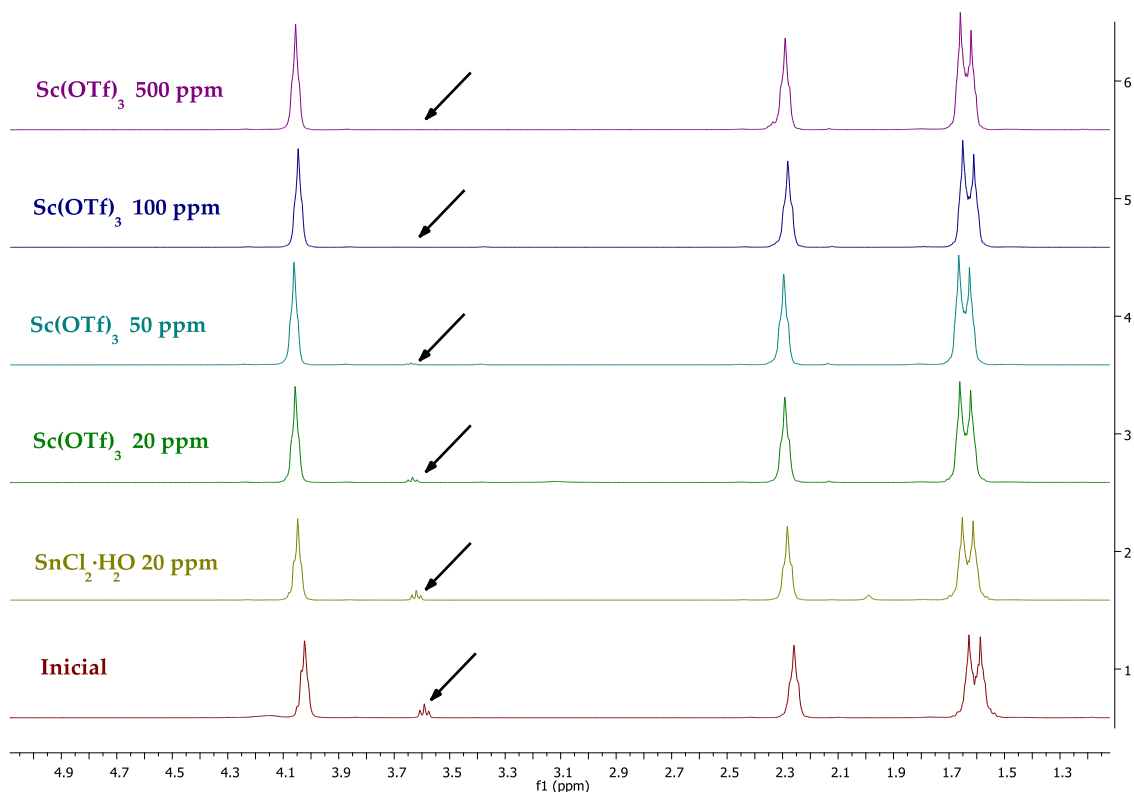
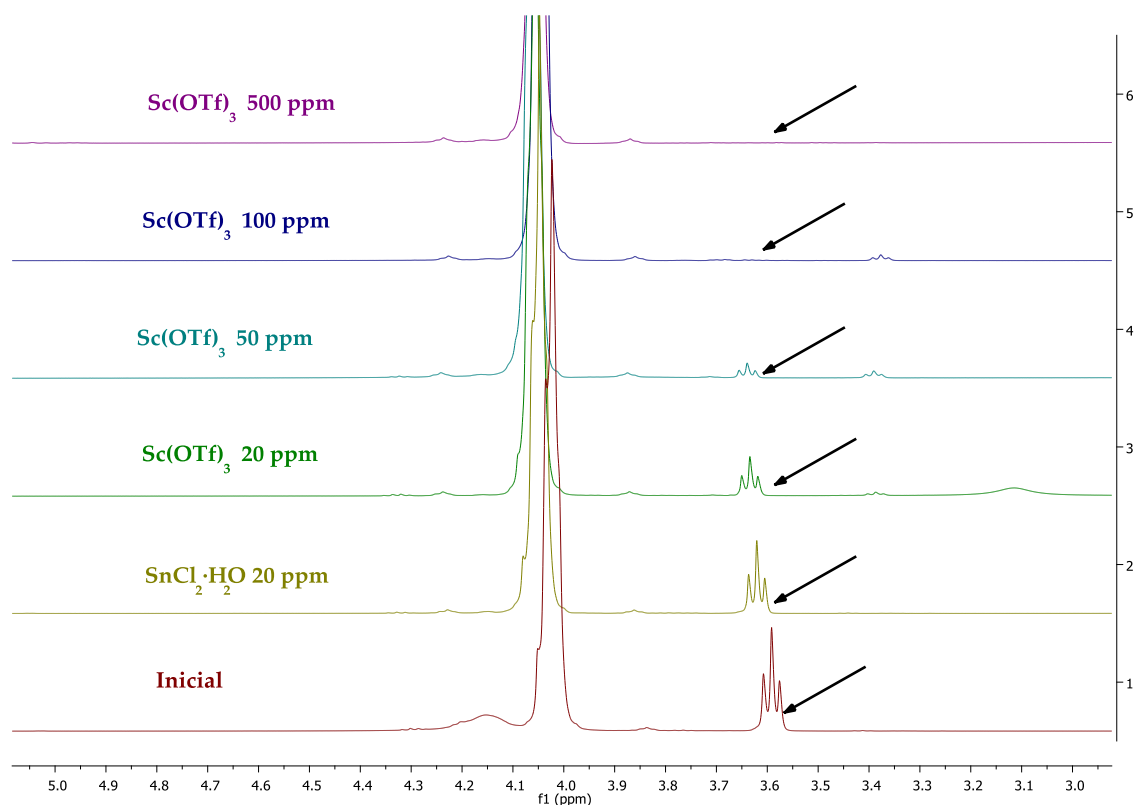


Figura 7.10.- RMN ^1H (400,13 MHz, CDCl_3) de poliadipat de 1,4-butenil

Es van registrar els espectres dels cinc polièsters sintetitzats usant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com catalitzador (20 ppm) i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ a diferents concentracions, després de 24 h de reacció. Els espectres mostren que, a mesura que augmenta la concentració del catalitzador d'escandi, disminueix la intensitat del pic corresponent als protons metilènics α -alcohol, fins al punt que arriba a ser pràcticament imperceptible a l'espectre. Aquesta observació és consistent amb l'augment de l'índex d'acidesa abans comentat, que indicava que els grups alcohol havien estat reemplaçats, en les terminacions de la cadena polimèrica, per grups àcids, a causa d'una reacció de *backbiting* quantitativa.



Espectre 7.1.- RMN ^1H (400,13 MHz) espectres polièster utilitzant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzadors a diferents concentracions i a temps de reacció 24h. Dissolvent: CDCl_3



Espectre 7.2.- RMN ^1H (400,13 MHz) Ampliació de l'Espectre 7.1 entre 5,0 i 3,0 ppm

En resum, l'elevada activitat $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ en la reacció d'eliminació de les terminacions alcohol en el polièster de BDO, no permet l'ús d'aquest catalitzador per a la reacció de diàcids i aquest diol. No s'ha investigat aquest catalitzador amb altres diols clàssics, encara que menys emprats que el BDO, en la indústria de TPUs. Aquests estudis haguessin permès potser clarificar quins dels dos mecanismes proposats per a la reacció de *backbiting* opera.

Altra problema trobat amb les reaccions catalitzades per $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ és que, mentre el polièster obtingut amb $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ era pràcticament blanc, que és el desitjable des del punt de vista industrial, els polièsters sintetitzats amb $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ mostraven un enfosquiment creixent amb la concentració del catalitzador emprada, tal i com es pot veure en la Figura 7.11. Independentment de la reactivitat del catalitzador per les terminacions en grups alcohol, abans comentada, l'enfosquiment del polímer produït pel catalitzador d'escandi l'inutilitza per la síntesi de polièsters destinats a la indústria. L'experiència prèvia del nostre grup en problemes amb l'enfosquiment de polièsters indica que sovint tenen a veure amb la presència d'insaturacions en els reactius o que són formades durant la reacció, encara que sovint és complicat conèixer totes les causes d'aquest problema, perquè molt petites quantitats d'impureses poden produir una coloració significativa.

El color blanc obtingut en reaccions catalitzades per clorur d'estany(II), amb els mateixos materials de partida que en els cas del catalitzador d'escandi, permet

excloure la presència d'insaturacions en els reactius. Per tant, aquestes s'han hagut de formar durant la reacció d'esterificació, en alguna reacció afavorida pel marcat caràcter d'àcid de Lewis $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.

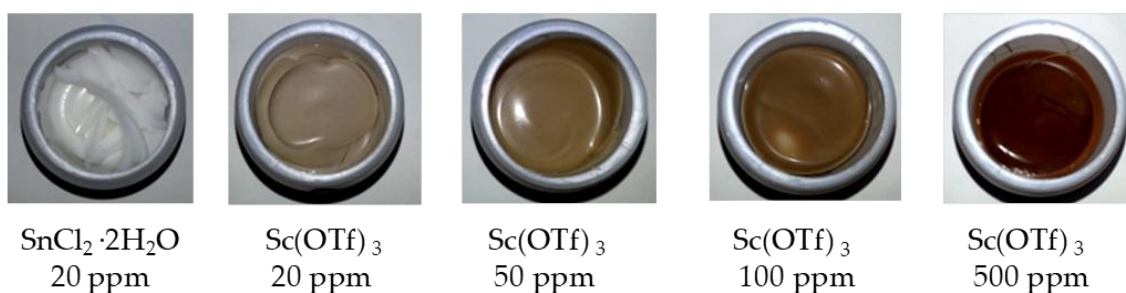


Figura 7.11.- Aspecte final del poliadipat de 1,4-butenil utilitzant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzadors i amb diferents concentracions

La manera més probable de formació d'insaturacions és la deshidratació dels alcohols terminals, catalitzada pel $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, un procés que es produiria en paral·lel amb la abans esmentada reacció de *backbiting* encara que en molta menor extensió que aquesta. Si s'investiga l'espectre de RMN en la zona olefínica, es poden observar uns senyals de poca intensitat corresponents a un grup vinílic, junt amb altres senyals d'hidrògens olefínics, Figura 7.12.

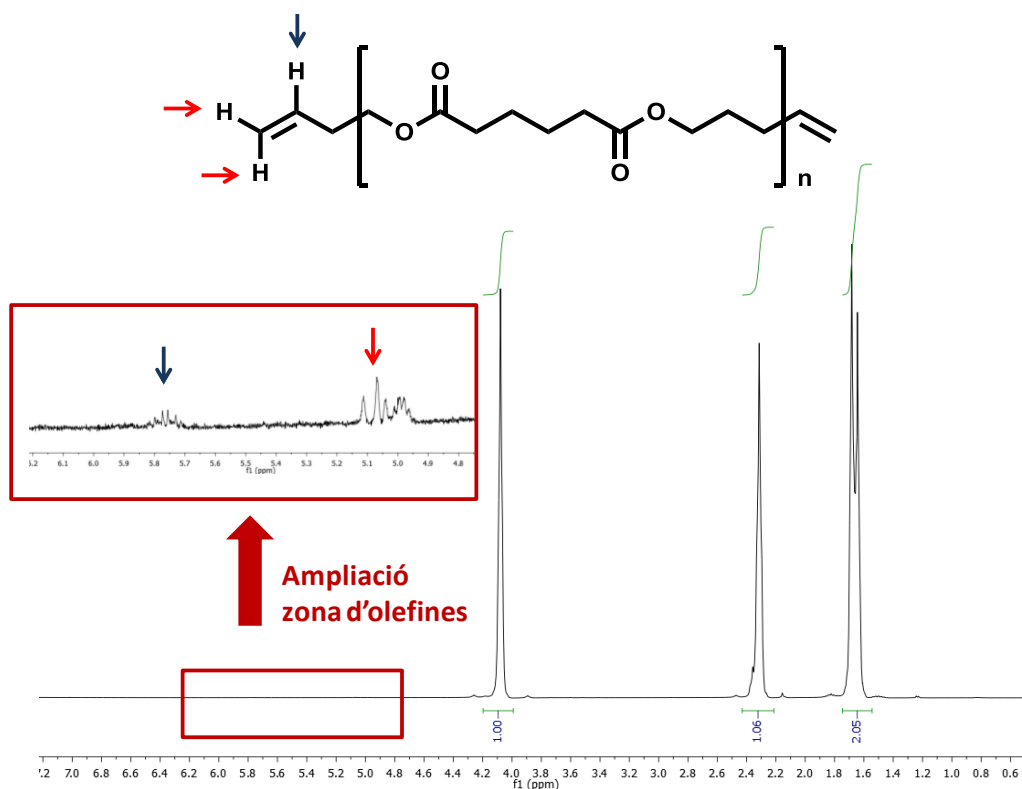


Figura 7.12.- RMN ^1H (400,13 MHz) polièster obtingut amb 500 ppm $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Dissolvent: CDCl_3

Aquesta reacció hauria de produir-se pel mecanisme clàssic descrit per a deshidratacions d'alcohols, Figura 7.13. [28]

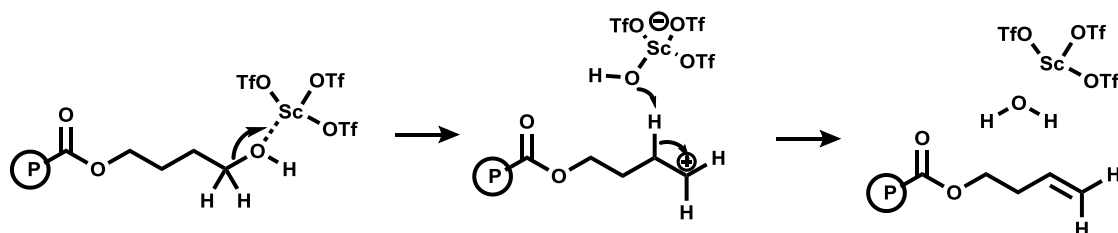


Figura 7.13.- Deshidratació en les terminacions del polièster amb $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ com a catalitzador. On P és la cadena del polímer

Com a conclusió d'aquest estudi es pot establir que el $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ no és un catalitzador adient per a la formació de polièsters diol de BDO, ja que afavoreix l'eliminació de THF a partir de les terminacions en alcohol de les cadenes de polímers. S'obtenen, per tant, essencialment polièsters diàcid. D'altra banda, encara que aquesta reacció sembla ser específica per polièsters de BDO i no ha estat investigada per altres diols, se ha observat que el catalitzador d'escandi produeix un augment de la coloració respecte al producte blanc obtingut amb el catalitzador d'estany(II). Aquesta coloració també és un inconvenient insalvable per l'ús del catalitzador d'escandi per a la producció de polièsters diols necessaris en la producció de TPUs de qualitat industrial.

- [1] «Plastics - the Facts 2019», PlasticsEurope Deutschland e. V. i Messe Düsseldorf, 2019.
- [2] R. Tong, «New Chemistry in Functional Aliphatic Polyesters», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, núm. 15, p. 4207-4219, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00524.
- [3] J. C. J. Bart, *Additives in Polymers*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [4] M. G. Kulkarni i S. B. Sawant, «Kinetics of the Catalytic Esterification of Castor Oil with Lauric Acid Using n-Butyl Benzene as a Water Entrainer», *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 80, núm. 10, p. 1033-1038, 2003, doi: 10.1007/s11746-003-0816-8.
- [5] Y. Schellekens *et al.*, «Tin-free catalysts for the production of aliphatic thermoplastic polyurethanes», *Green Chem.*, vol. 16, núm. 9, p. 4401-4407, 2014, doi: 10.1039/c4gc00873a.
- [6] M. R. Meneghetti i S. M. P. Meneghetti, «Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters», *Catalysis Science and Technology*, vol. 5, núm. 2. Royal Society of Chemistry, p. 765-771, 01-feb-2015, doi: 10.1039/c4cy01535e.
- [7] R. Devendra, N. R. Edmonds, i T. Söhnel, «Computational and experimental investigations of the urethane formation mechanism in the presence of

- organotin(IV) carboxylate catalysts», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 366, p. 126-139, 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2012.09.015.
- [8] E. A. Ostrakhovitch, «Chapter 56 – Tin», en *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press, 2015, p. 1241-1285.
- [9] M. N. Gitlitz, M. K. Moran, i Updated by Staff, «Tin Compounds», en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. no.2, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 321-323.
- [10] C. L. Alzieu, J. Sanjuan, J. P. Deltreil, i M. Borel, «Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 17, núm. 11, p. 494-498, nov. 1986, doi: 10.1016/0025-326X(86)90636-3.
- [11] «Trimethyltin chloride - Substance Information - ECHA». [En línia]. Disponible a: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.012.653?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fsearch-for-chemicals%3Fp_p_id%3Ddisssimplesearch_WAR_dissearchportlet%26p_p_life_cycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-1%26p_p_col_count%3D1%26_disssimplesearch_WAR_dissearchportlet_sessionCriteriaId%3DdisSimpleSearchSessionParam101401586711515826. [Accedit: 12-abr-2020].
- [12] D. Guhl, «Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes - a comparative study», *Polyurethanes High Perform. Coatings, Eur. Coatings Conf. 5*, núm. February 2008, p. 119-137, 2008, doi: 10.13140/2.1.2416.3209.
- [13] «Dibutyltin dilaurate - Substance Information - ECHA». [En línia]. Disponible a: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.946>. [Accedit: 11-abr-2020].
- [14] «Stannous Chloride Dihydrate - Substance Information - ECHA». [En línia]. Disponible a: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.133.348?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fsearch-for-chemicals%3Fp_p_id%3Ddisssimplesearch_WAR_dissearchportlet%26p_p_life_cycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-1%26p_p_col_count%3D1%26_disssimplesearch_WAR_dissearchportlet_sessionCriteriaId%3DdisSimpleSearchSessionParam101401586635240835. [Accedit: 11-abr-2020].
- [15] G. Rayner-Canham i T. Overton, *Descriptive inorganic chemistry: Fifth edition*. 2010.
- [16] S. Kobayashi, I. Hachiya, M. Araki, i H. Ishitani, «Scandium trifluoromethanesulfonate (Sc(OTf)₃). A novel reusable catalyst in the Diels-Alder reaction», *Tetrahedron Lett.*, vol. 34, núm. 23, p. 3755-3758, juny 1993, doi:

10.1016/S0040-4039(00)79220-3.

- [17] A. Abbasi *et al.*, «Highly Hydrated Cations: Deficiency, Mobility, and Coordination of Water in Crystalline Nonhydrated Scandium(III), Yttrium(III), and Lanthanoid(III) Trifluoromethanesulfonates», *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, núm. 14, p. 4065-4077, jul. 2005, doi: 10.1002/chem.200401339.
- [18] S. Kobayashi, M. Sugiura, i H. Kitagawa, «Rare earth triflates in organic synthesis», *Chem. Rev.*, vol. 102, núm. 6, p. 2227-2302, 2002.
- [19] S. Kobayashi, «Scandium Triflate in Organic Synthesis», *European J. Org. Chem.*, vol. 1999, núm. 1, p. 15-27, gen. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0690(199901)1999:1<15::AID-EJOC15>3.0.CO;2-B.
- [20] N. Remme, K. Koschek, i C. Schneider, «Scandium triflate catalyzed transesterification of carboxylic esters», *Synlett*, núm. 3, p. 491-493, feb. 2007, doi: 10.1055/s-2007-967936.
- [21] A. M. Socha i J. K. Sello, «Efficient conversion of triacylglycerols and fatty acids to biodiesel in a microwave reactor using metal triflate catalysts», *Org. Biomol. Chem.*, vol. 8, núm. 20, p. 4753-4756, oct. 2010, doi: 10.1039/c0ob00014k.
- [22] J. T. Trotta, A. Watts, A. R. Wong, A. M. Lapointe, M. A. Hillmyer, i B. P. Fors, «Renewable Thermosets and Thermoplastics from Itaconic Acid», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, núm. 2, p. 2691-2701, gen. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05766.
- [23] K. Ishihara, M. Kubota, H. Kurihara, i H. Yamamoto, «Scandium trifluoromethanesulfonate as an extremely active Lewis acid catalyst in acylation of alcohols with acid anhydrides and mixed anhydrides», *J. Org. Chem.*, vol. 61, núm. 14, p. 4560-4567, jul. 1996, doi: 10.1021/jo952237x.
- [24] N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, i M. Okada, «Catalytic approach for cationic living polymerization: Sc(OTf)₃-catalyzed ring-opening polymerization of lactones», *Macromolecules*, vol. 33, núm. 5, p. 1497-1499, març 2000, doi: 10.1021/ma991580r.
- [25] A. B. Ferreira, A. Lemos Cardoso, i M. J. da Silva, «Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review», *ISRN Renew. Energy*, vol. 2012, p. 1-13, 2012, doi: 10.5402/2012/142857.
- [26] J. Devroede, «Study of the THF formation during the TPA-based synthesis of PBT», Technische Universiteit Eindhoven, 2007.
- [27] H. K. Sang *et al.*, «InBr₃-catalyzed deoxygenative allylation of benzylic and allylic alcohols and acetates with allyltrimethylsilane», *Synthesis (Stuttg.)*, núm. 10, p. 1581-1584, 2004, doi: 10.1055/s-2004-829109.
- [28] G. T. W. Solomons, S. A. Snyder, i C. B. Fryhle, *Organic chemistry*, 12a ed. Wiley, 2016.

8 Anàlisi de la composició isomèrica del MDI

Com s'ha comentat a la introducció, existeixen al mercat diverses mescles del metiledifenildiisocianat (MDI). Totes s'obtenen de la mescla amb el MDI polimèric, a partir qual s'obtenen per destil·lació. Aquest diisocianat és un dels més emprats en la preparació de poliuretans per indústria d'escumes, elastòmers i adhesius. Es coneixen tres isòmers de posició d'aquesta molècula, Figura 8.1. Les propietats del poliuretà sintetitzat amb MDI com monòmer varien segons la proporció dels isòmers emprada.

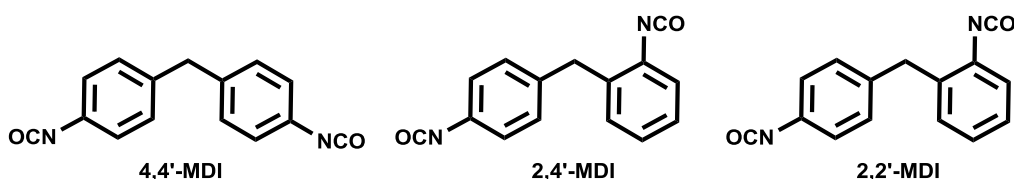


Figura 8.1.- Isòmers del MDI

Una de les formes en les que es comercialitza aquest diisocianat és l'isòmer 4,4'-MDI pràcticament pur (95-99%) corresponent la resta a l'isòmer 2,4'-MDI.[2] A temperatura ambient, aquest producte és un sòlid blanc en forma d'escames i el seu punt de fusió és de 38 °C. El sòlid té una baixa pressió de vapor (<1 mPa a 20 °C), pel que la seva manipulació comporta menys riscos que altres diisocianats més volàtils, és hidrofòbic i és soluble en dissolvents orgànics com l'octà o toluè. Aquest isòmer 4,4-MDI pràcticament pur és molt atractiu per la preparació de TPU, per la seva elevada reactivitat, però desafortunadament, en situació d'emmagatzematge a temperatures superiors a 40 °C, s'esdevé la formació de dímers de MDI (Figura 8.2). La formació d'aquest dímer dificulta la manipulació de la mescla, a causa de la insolubilitat del dímer en el diisocianat fos[7] i, a la vegada empitjora les propietats del producte perquè la reactivitat del grup isocianat de l'anell és menor que la reactivitat d'un grup isocianat lliure.[5] Per aquests motius els MDI pur s'emmagatzema a 0°C o en estat líquid entre 40 i 45 °C que són les temperatures a les que la velocitat de dimerització és menor.[2]

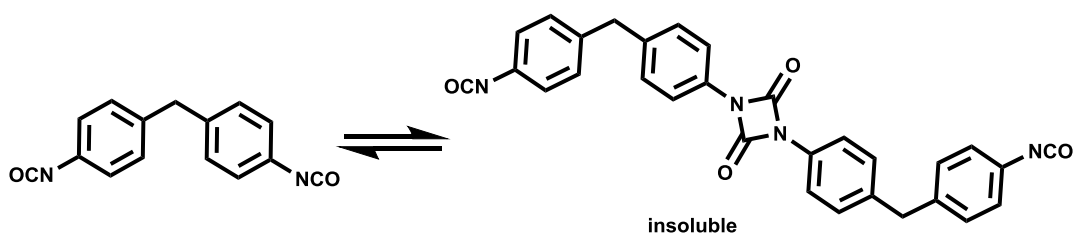


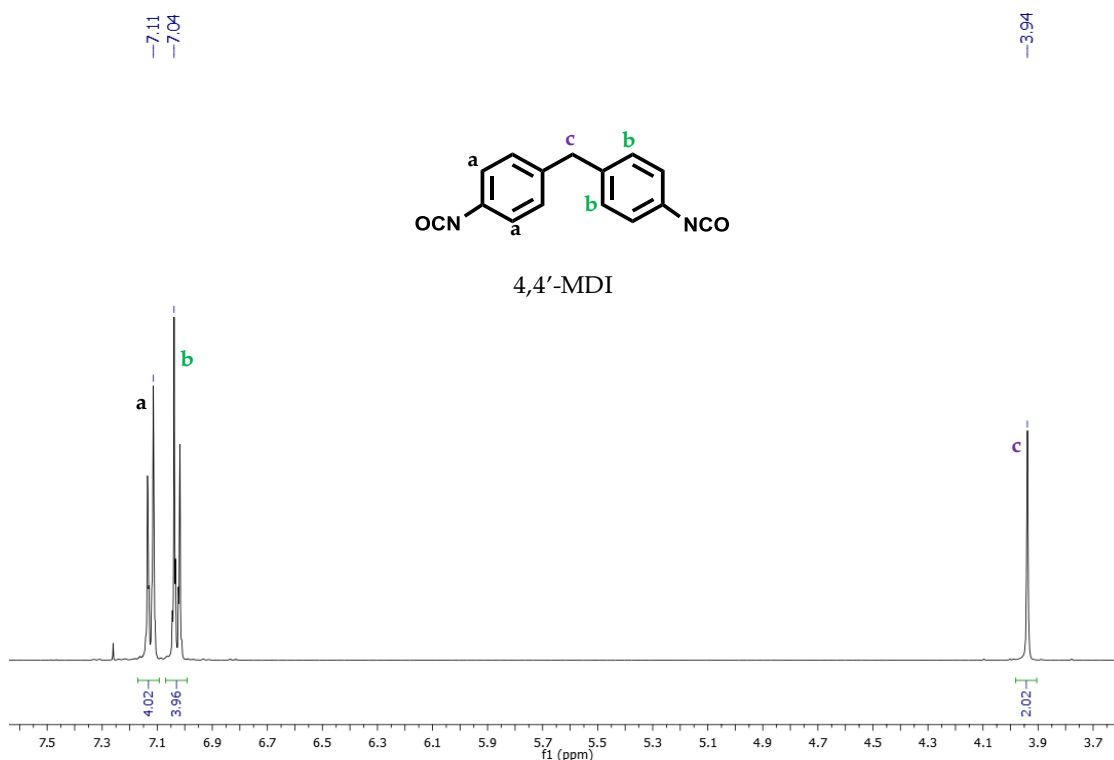
Figura 8.2.- Formació del dímer de 4,4'-MDI a partir del monòmer

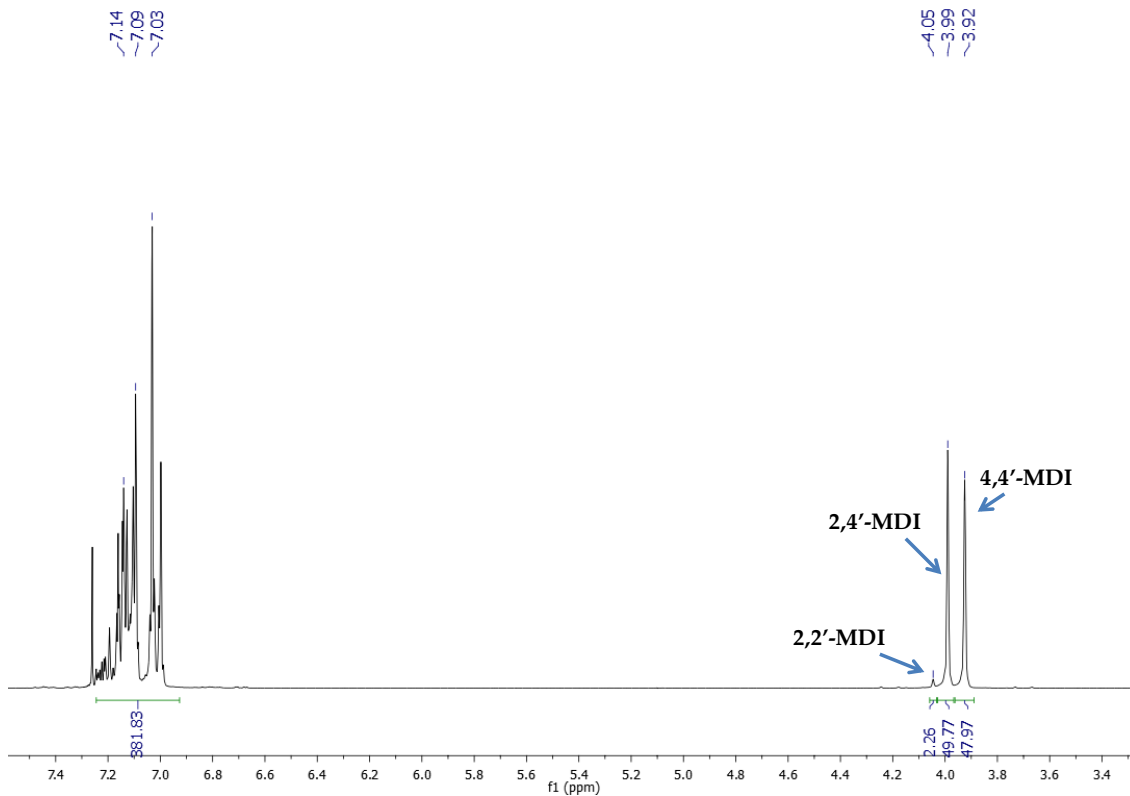
Una alternativa al 4,4'-MDI pur utilitzada a la indústria, és el MDI 50 que és una mescla que conté aproximadament la mateixa proporció de 4,4'-MDI i 2,4'-MDI. El gran avantatge d'aquest producte és la facilitat de manipulació durant el procés de síntesi de poliuretà, ja que és líquid a temperatura ambient. Encara que la reactivitat sigui menor que el 4,4'-MDI pur, per la presència de l'isòmer 2,4'-MDI, menys que el reactiu 4,4'-MDI, no és necessari fondre el producte abans de la seva aplicació i també disminueix la formació de dímer..

El MDI cru és una de les altres formes en les que es subministra el MDI, Aquest consisteix en un 50% aproximadament de la mescla dels tres isòmers del monòmer, 4,4'-MDI, 2,4'-MDI i 2,2'-MDI i l'altra meitat esta formada per una mescla d'oligòmers. Aquest producte és també líquid a temperatura ambient i com la seva funcionalitat és major que dos, es destina majoritàriament a la preparació d'espumes rígides.

L'objectiu d'aquest estudi es desenvolupar una metòdica fiable i ràpida per poder determinar a l'empresa la composició de mescles d'isòmers de MDI i així controlar la qualitat del producte subministrat per proveïdor.

L'anàlisi de la mescla d'isòmers del MDI es pot realitzar mitjançant l'anàlisi per RMN de ^1H , que permet diferenciar els grups metilè de cadascun dels isòmers. L'Espectre 8.1 i l'Espectre 8.2 corresponen als espectres d'una mostra de 4,4'-MDi pur i d'una mescla dels tres isòmers mitjançant la integració del senyals dels metilens.





Espectre 8.2.- RMN ^1H (400,13 MHz) dels isòmers del MDI. Dissolvent: CDCl_3

No obstant, de la mateixa forma que en l'anàlisi de compostos volàtils de la policaprolactona descrita anteriorment, el departament de I+D estava interessat en disposar d'un mètode més a l'abast per a determinar amb més rapidesa la qualitat del MDI a utilitzar en fàbrica sense la dependència del laboratori de la UAB. El mètode cromatogràfic desenvolupat per aquest control de qualitat és el que es mostra a la Figura 8.3:

T^a injector: 250 °C

T^a detector: 280 °C

T^a columna :

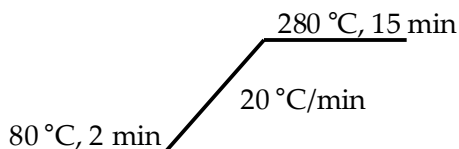
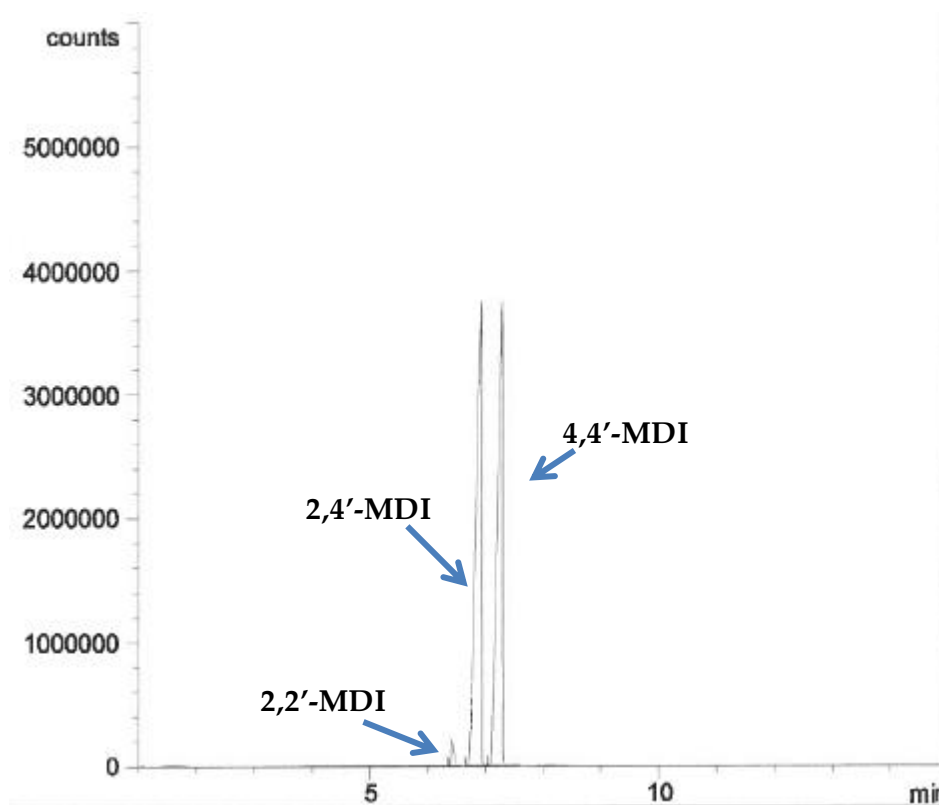


Figura 8.3.- Programa de temperatures del mètode cromatogràfic



Cromatograma 8.1.- Senyals dels tres isòmers de MDI emprant el mètode desenvolupat

El cromatograma 2.1, corresponent a una mescla d'isòmers, permet observar que la separació obtinguda és suficientment bona per a quantificar els tres isòmers.

Una vegada definit els procediments de les dues tècniques, es van realitzar els primers anàlisis quantitius de mostres del producte. Una de les primeres mostres analitzades va ser una mostra de MDI pur en estat sòlid. En l'anàlisi d'aquesta va aparèixer una desviació significativa respecte el contingut de 2,4'-MDI del certificat d'anàlisi de l'empresa proveïdora. Després d'alguns assajos es va determinar que aquesta diferència de resultats estava provocada per una mala praxis en la presa de mostra. A causa del diferent punt de fusió del 4,4'-MDI i del 2,4'-MDI, quan es solidifica una mostra líquida d'aquesta mescla, precipita en primer lloc l'isòmer 4,4'-MDI i posteriorment el isòmer 2,4'-MDI. El resultat és un MDI sòlid amb un gradient de concentració dels isòmers des de la part superficial més rica en l'isòmer 2,4'-MDI que la mitjana de la mostra. Per aquesta raó, en la primera part de l'estudi, en que aquest efecte de gradient de concertació no es coneixia, es van prendre mostres de la part superior del MDI resultant valors erronis sobre la composició real de la mostra. Com es pot veure en la Taula 8.1 els continguts del isòmer 2,4'-MDI analitzats a partir de la part superior de la mostra sòlida, poden arribar a ser 10 vegades superiors als valors reals, determinats posteriorment amb la mostra fosa i ben homogeneïtzada.

Concentració de l'isòmer 2,4'-MDI (%)	Mostra sòlida		Mostra fosa	
	RMN ¹ H	GC	RMN ¹ H	GC
Mostra A	5,7	6,8	0,7	0,4
Mostra B	4,8	4,1	0,5	0,4
Mostra C	4,9	3,9	1,3	1,1
Mostra D	5,3	4,4	1,7	1,4

Taula 8.1.- Percentatge determinat del isòmer 2,4'-MDI de mostra sòlida i fosa per RMN ¹H i GC

Per comprovar la consistència de dues metodologies analítiques que s'empren en aquest estudi, GC-FID i RMN ¹H es varen avaluar una sèrie de variables que poden afectar en el resultat de l'anàlisi. Aquestes es descriuen a continuació.

La mostra utilitzada per a la realització d'aquest estudi era un MDI 50 provinent d'un subministrador habitual de l'empresa. D'acord amb el certificat d'anàlisi del subministrador, la composició de la mostra és la que es recull a la Taula 8.2.

2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI
50,41	47,87	1,72

Taula 8.2.- Composició en tant per cent de MDI subministrada pel proveïdor

En totes les preses de mostra explicades a continuació es va realitzar amb el MDI fos i agitació suficient per a garantir la seva homogeneïtat.

Presa de mostra

Procediment: Després d'agitar vigorosament el recipient que contenia MDI fos es van prendre dues mostres de la superfície del líquid (mostres SUP1 i SUP2), dues del fons (FN1 i FN2) del recipient, es varen dissoldre en CDCl₃ i es varen analitzar mitjançant GC-FID i ¹H RMN:

Mostra	Anàlisi per GC-FID			Anàlisi per RMN ¹ H		
	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI
SUP1	51,0	47,2	1,8	49,6	48,2	2,2
SUP2	51,3	46,8	1,8	49,3	48,4	2,3
FN1	51,0	47,2	1,8	49,6	48,2	2,2
FN2	50,7	47,6	1,8	49,7	48,3	1,9
Mitjana	51,0±0,3	47,2±0,4	1,8±0,0	49,6±0,2	48,3±0,1	2,1±0,2

Taula 8.3.- Anàlisi MDI segons posició de la presa de mostra

Com es pot observar, un cop s'ha fos la mostra i ha estat convenientment agitada per garantir l'homogeneïtat, com era previsible, no s'observen problemes de mostreig, ja que els valors es troben en interval inferior al $\pm 0,4\%$ respecte a la mitjana. Si s'observa una desviació sistemàtica d'aproximadament un 1% entre els valors mesurats per GC-FID directament de les àrees, respecte al determinats per RMN de ¹H. D'altra banda els valors de les anàlisi de la mostra proporcionats pel subministrador, son pràcticament la mitjana dels valors obtinguts per les dues tècniques amb aquest estudi.

Reproductibilitat en dies diferents

Procediment: Es varen prendre mostres de la superfície i del fons en dies diferents amb 15 dies de diferència, mantenint la mostra durant aquests dies a temperatura ambient.

Mostra	Anàlisi per GC-FID			Anàlisi per RMN ¹ H		
	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI
Mitjana SUP (dia2)	50,9±0,2	47,1±0,3	2,0±0,1	49,6±0,1	48,3±0,1	2,1±0,2
Mitjana SUP (dia1)	51,2±0,2	47,0±0,3	1,8±0,0	49,5±0,2	48,3±0,1	2,2±0,1
Mitjana FN (dia2)	50,6±0,3	47,5±0,3	1,9±0,1	49,7±0,1	48,3±0,1	2,0±0,2
Mitjana FN (dia1)	50,9±0,2	47,4±0,3	1,8±0,0	49,6±0,1	48,3±0,1	2,1±0,2

Taula 8.4.- Anàlisi MDI per GC-FID en diferents dies

Les resultats no mostren cap desviació amb el pas del temps, però es continua observant una desviació sistemàtica entres els resultats obtinguts mitjançant les dues tècniques emprades.

Efecte dissolvent

Procediment: La presa de mostra es va fer de forma aleatòria i es va diluir en diferents dissolvents. Cal destacar que les mostres realitzades en els apartats anteriors, s'han analitzat utilitzant com a dissolvent CDCl_3 , tant pels anàlisis per GC-FID com pels anàlisis per ^1H RMN.

Comparació valors amb els diferents dissolvents emprats:

Mostra	Anàlisi per GC-FID			Anàlisi per RMN de ^1H		
	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI
Mitjana CDCl_3	50,9±0,3	47,2±0,3	1,9±0,1	49,6±0,1	48,3±0,1	2,1±0,2
Mitjana CD_2Cl_2	51,7±0,3	46,5±0,3	1,8±0,0	49,7±0,1	48,4±0,1	1,9±0,1
Mitjana Èter sec	50,9±0,3	47,3±0,3	1,8±0,1	-	-	-

Taula 8.5.- Comparació mitjana de valors obtingudes amb els dissolvents emprats

No s'observen diferències significatives quan es canvia de dissolvent, excepte per l'anàlisi cromatogràfic quan s'usa CD_2Cl_2 com dissolvent. No s'ha trobat una explicació satisfactòria d'aquesta anomalia. Cal fer notar que els resultats obtinguts amb aquest dissolvent per RMN de ^1H són completament consistents amb la resta de valors analitzats mitjançant aqueta tècnica. En tot cas, d'acord amb aquest estudi no és aconsellable usar diclorometà per l'anàlisi cromatogràfic.

Valors finals:

Amb tots els valors obtinguts, podem concloure que la proporció d'isòmers és:

Mostra	Anàlisi per GC-FID			Anàlisi per RMN ^1H		
	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI	2,4'-MDI	4,4'-MDI	2,2'-MDI
Mitjana global	51,1±0,5	47,1±0,5	1,8±0,1	49,7±0,1	48,3±0,1	2,0±0,2

Taula 8.6.- Valors globals de tots els anàlisis del MDI

Com es pot observar en la Taula 8.6, respecte a l'isòmer 2,4'-MDI hi ha una diferència d'aproximadament 1,5% entre els valors obtinguts mitjançant de les dues tècniques,

essent més alt el resultat del GC-FID. Aquest augment és essencialment a costa de la disminució de la proporció de l'isòmer 4,4'-MDI. La diferència és manté en les diferents condicions investigades, mostreig, envelliment o solvent, malgrat que els valors obtinguts per cadascuna de les tècniques són molt consistents. Es tracta, per tant, d'un error sistemàtic associat a la tècnica. Donat que en l'anàlisi per RMN de ^1H s'utilitza un mateix senyals, els protons metilènics, en els tres isòmers per quantificar la mescla i que els espectres de RMN varen ser registrats amb un *time delay* de 10 s, per assegurar suficient temps de relaxació dels nuclis, que permeti una integració acurada, s'ha acceptat que aquesta tècnica dona uns resultats molt fiables. Quan a l'anàlisi per GC-FID, la quantificació s'ha fet assumint que els tres isòmers tenen el mateix factor de resposta, ja que al disposar només d'un isòmer pur, no ha estat possible realitzar rectes de calibratge respecte a un patró intern per tots els isòmers. Per tant la quantificació mitjançant GC-FID comporta una aproximació que, tot i no ser molt significativa, ja que els factors de resposta no han de diferir massa, pot justificar la discrepància entre els dues tècniques.

En principi, es podrien calcular uns paràmetres empírics que permetès reproduir els valors reals determinats per RMN a partir dels valor obtinguts per GC-FID amb l'aproximació esmentada, però després de discutir la qüestió amb el departament d I+D és va decidir adoptar els procediment cromatogràfic al seu laboratori, sense cap correcció, com un control de qualitat prou acurat de les diferents de partides de MDI. Cal afegir en aquest punt que els valors proporcionats pel proveïdor per la mostra emprada per l'estudi (Taula 8.2) difereixen *ca.* 0,7% respecte als valors determinats en aquest estudi per GC-FID pels dos isòmers majoritaris.

9 Part Experimental

9.1 Instrumentació

9.1.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear

Els anàlisis determinats per la tècnica de Ressonància Magnètica Nuclear es van dur a terme al Servei de RMN de la UAB. Els espectròmetres que s'han utilitzat per als anàlisis de Lubrizol són un *Bruker AC-250*, *Bruker Avance DPX* de 360 MHz i *Bruker Avance II* de 400 MHz.

Els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C s'han referenciat a través del senyal del dissolvent amb els valors que es reporten en la literatura.[1]

9.1.2 Cromatografia de gasos

Per a determinar el percentatge dels compostos volàtils continguts en les policaprolactones o en els poliuretans termoplàstics, s'ha utilitzat un cromatògraf de gasos Agilent Technologies 7820A equipat amb un detector d'ionització de flama (FID) i una columna HP-5 de Agilent Technologies de 30 metres de longitud, 0,32 mm de diàmetre intern i 0,25 μm de gruix del film. La fase estacionària es compon de 5 % de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

9.2 Procediment determinació IOH

En dos erlenmeyers de boca esmerilada es preparen els blancs afegint 10 mL, mesurats amb pipeta, de la dissolució acetilant, preparada dissolent 40 mL de Ac_2O i el volum necessari de THF per un volum total de 500 mL. A continuació s'afegeixen 2 mL de *N*-metilimidazol i 40 mL de THF. Si la mostra es poc soluble en THF, es pot usar el mateix volum de piridina com alternativa.

Es calcula el pes de mostra necessària per l'anàlisi a partir del IOH que s'espera aproximadament:

$$\text{Pes mostra} = \frac{168}{\text{IOH}_{\text{teòric}}}$$

Es preparen tres erlenmeyers de boca esmerilada i es pesa la quantitat calculada en cadascun d'ells. A continuació, s'afegeix el mateix volum de dissolució acetilant, de catalitzador i de dissolvent que en els blancs i es connecten els erlenmeyers a refrigerants de reflux, deixant les mesclades a refluïr durant 15 minuts. Tot seguit, s'afegeixen 10 mL d'aigua destil·lada a cada erlenmeyer i les dissolucions es deixen refredar durant 10 minuts.

Una vegada els erlenmeyers estan a temperatura ambient, s'afegeix fenolftaleïna i es valora l'àcid acètic format, usant una dissolució de KOH 0,7 M en metanol. Aquesta dissolució s'ha d'estandarditzar cada dues setmanes.

Finalment es determina l'índex d'hidroxil mitjançant l'expressió:

$$IOH \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ polímer}} \right) = \frac{(V_{blanc} - V_{mostra}) * 56.1 * [KOH]}{Pes \text{ de la mostra}}$$

9.3 Procediment determinació de l'IA

Es pesa un màxim de 10 grams de mostra, s'afegeixen 60 ml d'acetona i s'escalfa fins a que el polímer estigui dissolt per complet. Si el polièster analitzat és poc soluble en acetona, també es pot utilitzar THF. Una vegada s'ha dissolt el polímer, s'afegeix fenolftaleïna en la dissolució i aquesta es valora per triplicat, utilitzant una dissolució de KOH 0.04 M en metanol. Paral·lelament es realitza un blanc amb el mateix dissolvent i volum que l'emprat en l'anterior valoració.

L'IA es determina d'acord amb l'expressió:

$$IA \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ polímer}} \right) = \frac{(V_{mostra} - V_{blanc}) * 56.1 * [KOH]}{Pes \text{ de la mostra}}$$

Una vegada determinat l'IA i l'IOH es pot determinar el pes molecular del polièster d'acord amb l'expressió:

$$Pes \text{ molecular} = \frac{112200}{IOH + IA}$$

9.4 Protocol anàlisi compostos volàtils per cromatografia de gasos

Es pesen a 0,1 g del polièster o poliuretà i s'afegeixen 8,00 mg de benzofenona mitjançant una dissolució patró. A continuació s'ha dissolt la mostra en 4 ml del dissolvent adient. En el cas de PCL es poden usar diferents dissolvents, però alguns TPU només es dissolen en DMA. En aquest darrer cas, si la dissolució és espessa, es dilueix amb un altre dissolvent. Si és necessari també es pot escalfar la mostra a 50 °C. Una vegada s'ha dissolt tot el producte, es prepara un vial per al seu anàlisi cromatogràfic.

9.5 Realització síntesis polièsters en l'estudi del Sc(OTf)₃.

Per a realitzar aquest estudi, es va emprar un aparell *starfish*, que serveix per a realitzar varies reaccions al mateix temps i sota atmosfera inert o també es pot aplicar el buit en els cinc muntatges a la vegada, Imatge 9.1. Així que es van realitzar els cinc

muntatges a la vegada que consten de la síntesi de poliadipat de BDO utilitzant diferents concentracions de catalitzadors, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que és la referència i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.



Imatge 9.1.- Muntatge del starfish per a l'estudi sobre la síntesi de polièster

Per realitzar el seguiment de la mostra mitjançant l'anàlisi de l'IA, es va agafar uns 10 g de mostra cada vegada.

- [1] N. R. Babij *et al.*, «NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry», *Org. Process Res. Dev.*, vol. 20, núm. 3, p. 661-667, 2016, doi: 10.1021/acs.oprd.5b00417.

Part 2:

**Triarilfosfines
carboxíliques i
sulfonades**

1 Introducció

1.1 Fosfines com a lligands

Les fosfines són compostos neutres on un àtom de fòsfor trivalent està enllaçat a tres grups mitjançant enllaços covalents. De forma general poden ser descrites per la fórmula PR_3 on els grups R poden ser H, aril, alquil o halurs. Per tant, i de forma anàloga a les amines, les fosfines poden ser primàries, secundàries o terciàries segons el número de substituents diferents de H als que es troba unit l'àtom de fòsfor.[1] Donada la gran varietat de substituents possibles, s'han descrit un ampli ventall de procediments de síntesi de fosfines.[2] De manera important, les propietats estèriques i electròniques d'aquests compostos de fòsfor poden ser modulades amb els diferents substituents units a l'àtom de fòsfor. [3]–[5] Això fa de les fosfines un dels lligands més versàtils i àmpliament utilitzats en química de coordinació. Les fosfines es coordinen amb la majoria de metalls de transició amb estats d'oxidació baixos. A més, els complexos metall-fosfina són catalíticament actius per a processos com la hidrogenació, la hidroformilació, la hidrosilació, la oligomerització i la formació d'enllaços C-C, entre d'altres. [6]

Les fosfines es consideren lligands σ -donadors/ π -acceptors.[7] Les propietats σ -donadores venen donades pel parell d'electrons no enllaçant sobre l'àtom de fòsfor, a través del qual es coordina amb el centre metàl·lic. D'altra banda, la capacitat π -acceptora tenen origen en orbitals buits de baixa energia, amb aquesta simetria, centrats fonamentalment en els enllaços P-C, que permeten la retrodonació de densitat electrònica del metall al lligand. Aquest orbitals buits s'estabilitzen, i es fan més accessibles a la densitat electrònica del metall, quan els substituents del fòsfor tenen caràcter electroatraient. El balanç entre el caràcter donador i acceptor és fàcilment modificable mitjançant els substituents de l'àtom de fòsfor. Així doncs, una fosfina amb substituents electrodonadors, augmenta la seva capacitat σ -donadora i disminueix la π -acceptora, respecte a una fosfina amb substituents electroatracients.

El comportament de les fosfines com a lligands no depèn només de les seves propietats electròniques, sinó que també depèn de les propietats estèriques. Tolman va introduir el terme d'angle cònic (θ) per explicar els efectes estèrics que produeixen les fosfines com a lligands sobre el metall. [8] Aquest paràmetre es defineix com l'angle que s'obté a partir del con que conté tots els àtoms del lligand per a un metall que es troba a 2,28 Å de l'àtom de fòsfor, Figura 1.1. Per fosfines que tenen substituents asimètrics s'agafa com a referència la mitjana dels tres substituents. Abans de la publicació de Tolman, l'efecte produït per la fosfina com a lligands es justificava purament pels seus efectes electrònics.

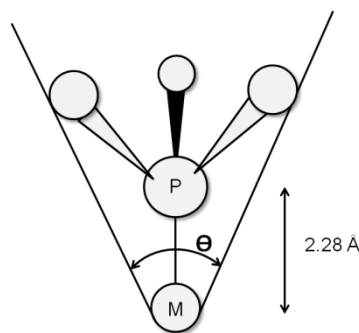


Figura 1.1.- Representació de l'angle de Tolman (θ)

Els efectes electrònics també es poden expressar a partir del paràmetre electrònic de Tolman (ν). [8], [9] Aquest paràmetre es determina a partir de la freqüència dels carbonils en el espectre d'infraroig, enregistrat en diclorometà, del complex $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, on L representa el lligand fosfina investigat. Una altra forma de quantificar els efectes electrònics és a través de la constant d'acoplament $J^{\text{Se-P}}$ dels seleniürs R_3PSe corresponents a la fosfina. Aquesta constant es determina a partir de l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. [10]–[14] Així doncs, les propietats electròniques i estèriques de les fosfines són modulables, de manera quasi continua, modificant els substituents units a l'àtom de fòsfor, el que proporciona una ampla varietat de la propietat d'aquests lligands. És aquesta versatilitat la que els ha convertit en els lligands més emprats per reaccions catalitzades per complexos de metalls de transició.

1.1.1 Tipus de fosfines

La basta quantitat de lligands fosfina que es troben descrites a la literatura, es poden classificar de moltes maneres diferents. En aquest cas, i per bé d'entendre en més detall els compostos que s'han preparat en aquest treball, classificarem aquests lligands en quatre grups, fosfines quirals, hidrosolubles o carboxíliques.

1.1.1.1 Fosfines quirals

El centre estereogènic pot estar localitzat sobre el mateix àtom de fòsfor, quan tots tres substituents són diferents, o en l'esquelet d'algun dels seus substituents, tot i que es coneixen també fosfines quirals que no mostren cap centre estereogènic, l'exemple més representatiu de les quals podria ser la fosfina atropoisomèrica BINAP, Figura 1.2. Tots aquests lligands són emprats en processos de catàlisi homogènia asimètrica per l'obtenció de compostos quirals òpticament purs o enriquits enantiomèricament.

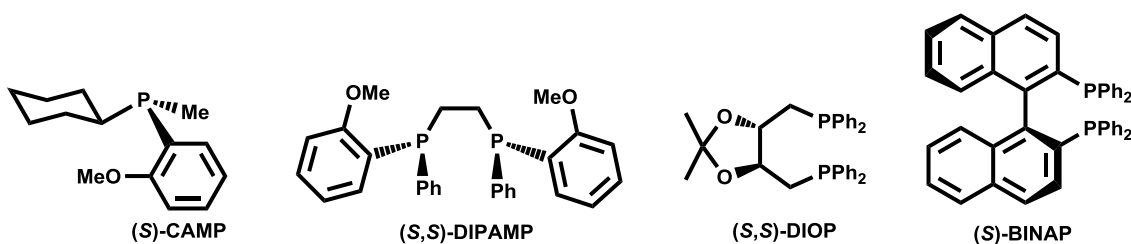


Figura 1.2.- Exemples de fosfines quirals

1.1.1.2 Fosfines sulfonades

Aquestes són fosfines solubles en aigua. En aquesta família de fosfines, el grup funcional més emprat per conferir propietats hidrofíliques és el grup sulfonat, normalment en forma de la seva sal sòdica. Aquestes fosfines sulfonades són els lligands més emprats en catàlisi bifàsica en medi aquós i en líquids iònics.

El procediment habitual de sulfonació de les fosfines aríliques és la reacció amb òleum, en una reacció de substitució electrofílica aromàtica. En aquestes reaccions, el fòsfor té un efecte desactivant i orienta l'entrada del grup sulfonat en *meta*. Per aquest motiu, les fosfines sulfonades més populars, la sals sòdiques de la trifenilfosfina monosulfonada (TPPMS) o de la trifenilfosfina trisulfonada (TPPTS) son substituïdes en posició *meta*. No obstant, s'han descrit procediments alternatius per sintetitzar fosfines sulfonades, amb les que es poden obtenir productes amb substitució diferent de *meta*. [15][16][17]

A banda de les fosfines sulfonades aríliques, es coneixen les sulfonades alquíliques, encara que són molt menys emprades.

1.1.1.3 Fosfines carboxíliques

Aquest tipus de fosfines són molt versàtils, ja que poden modular la seva solubilitat i la dels complexos que formin amb metalls, en funció del pH del medi, és a dir, són substàncies amfifíliques. Per aquesta raó les fosfines carboxíliques han estat assajades i es poden emprar en processos catalítics d'intercanvi de fase (*phase switchable catalysis*). [18] [19] Això significa que a pH àcids el grup carboxílic està protonat i el catalitzador metàl·lic que conté aquestes fosfines és soluble en un medi orgànic, on té lloc la reacció en condicions homogènies. Completada la reacció, si s'afegeix al medi orgànic una dissolució aquosa bàsica, es forma la sal sòdica dels carboxilats, de forma que és possible extreure el catalitzador de la fase orgànica a la fase aquosa i, eventualment, reciclar el catalitzador per a la següent reacció catalítica. Aquesta estratègia, sobre el paper molt atractiva, no ha donat generalment resultats menys que altres alternatives similars, però basats en l'ús de mesclures d'aigua i dissolvents polars.

Cal destacar també la possibilitat de derivatització del propi grup carboxílic. Això ha estat emprat, per exemple, la formació de lligands polidentats, [20] en l'ancoratge de les fosfines a diferents suports sòlids mitjançant la derivatització en forma d'èster o amida [21] [22] i en aplicacions en química supramolecular. [23]

1.2 Síntesi de fosfines

Per avaluar l'eficiència de la ruta sintètica de les triarilfosfines carboxíliques i sulfonades objecte d'aquesta part de la tesi, es descriuen a continuació diversos mètodes de síntesi que es troben a la literatura de fosfines amb els grups funcionals que contenen les fosfines d'aquest treball.

Les metodologies més utilitzades en la síntesi de fosfines es basen en la formació d'enllaços P-C a través de diverses reaccions que inclouen l'ús de reactius organometàl·lics, principalment reactius de Grignard o organolitiats. Aquesta metodologia tot i ser molt eficient per a la preparació de fosfines simples com pot ser la trifenilfosfina, presenta greus dificultats de compatibilitat amb grups àcids o electròfils com poden ser els àcids carboxílics o les cetones. Altres vies de síntesi inclouen substitucions nucleòfiles amb l'ús de fosfurs o la formació de l'enllaç P-C catalitzada per metalls de transició.

1.2.1 Fosfines sulfonades

En la síntesi de fosfines sulfonades podem distingir dues grans estratègies per a incorporar el grup sulfonat a l'estructura d'aquests compostos: la sulfonació de fosfines aríliques i la substitució nucleòfila aromàtica. L'elecció d'una o altra depèn, en gran mesura, de la estructura del compost final. Òbviament, la primera metodologia queda reservada per compostos aromàtics, mentre que la segona ens permet obtenir tant compostos aromàtics com alifàtics.

1.2.1.1 Substitució electrofílica aromàtica

Aquesta via de síntesi implica la formació prèvia de l'arilfosfina corresponent, que es pot preparar mitjançant la reacció d'una clorofosfina amb el corresponent compost organometàl·lic magnesià o litiat.

La substitució electrofílica aromàtica que dona lloc a les fosfines per aquesta estratègia usualment es realitza emprant una solució de SO₃ en H₂SO₄, coneguda com a àcid sulfúric fumant o òleum, de concentració variable. Aquesta reacció permet l'obtenció d'arilfosfines sulfonades substituïdes en posició *meta* respecte l'àtom de fòsfor. Tot i que una fosfina es pot considerar, *apriori*, un grup donador i, per tant, activant de la reacció i *orto* o *para* orientador, cal tenir present que les condicions altament àcides del medi de reacció provoquen la protonació de l'àtom de fòsfor. Com a conseqüència, l'efecte ressonant que produeix la càrrega positiva del fosfoni sobre l'anell aromàtic desactiva les posicions *orto* i *para*, Figura 1.3.

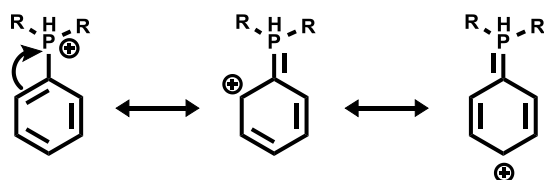


Figura 1.3.- Representació efecte ressonant en la substitució electrofílica aromàtica en *orto*, *meta* i *para*

1.2.1.2 Substitució nucleòfila

Aquesta reacció es basa en l'ús d'un fosfur com a nucleòfil que ataca sobre un àtom de carboni substituït amb un grup sortint. Contràriament amb el que succeeix en la

reacció de sulfonació, en aquest cas el grup sulfonat no s'incorpora a l'estructura de la fosfina com a tal, si no que ja es troba unit al fragment on ataca el fòsfor.

En el cas de les fosfines aromàtiques, i a diferència de la reacció de sulfonació, on els grups sulfonats s'obtenen exclusivament en posició *meta* respecte a l'àtom de fòsfor, la substitució nucleòfila permet preparar també els compostos substituïts en posició *orto* i *para*. Generalment els reactius de partida són un fòsfor i el fluorur d'aril sulfonat corresponent. Un exemple d'aquesta síntesi és el treball que reporta Herd,[15] [16][17] on el *p*-fluorobencensulfonat de potassi, generat a partir del clorur de *p*-fluorobencensulfonil i hidròxid de potassi aquòs, reacciona amb la fosfina (PH₃) en medi bàsic. Aquest medi permet la desprotonació de la fosfina i, conseqüentment, la formació del corresponent fòsfor, Figura 1.4.

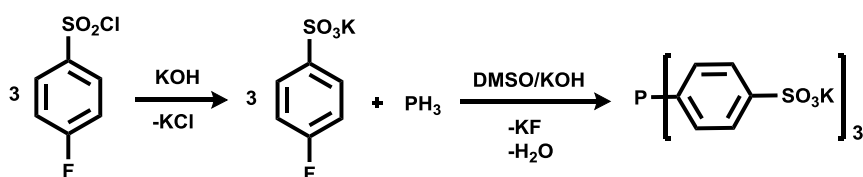


Figura 1.4.- Representació síntesi de fosfines sulfonades mitjançant la substitució nucleòfila aromàtica

No sols amb els fòsfurs es poden sintetitzar les fosfines sulfonades aromàtiques, tal i com es demostra en el treball reportat per Paetzold [27]. En aquest cas, el fòsfor es genera per reacció de la clorodifenilfosfina amb liti. A continuació, aquest reacciona amb un èster sulfònic cíclic per formar la alquildifenilfosfina sulfonada.

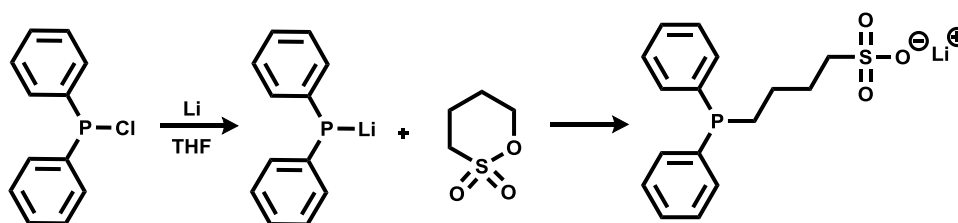


Figura 1.5.- Esquema síntesi de fosfines sulfonades a través d'èsters sulfònics cíclics

La reacció anterior exemplifica la via més utilitzada d'obtenció de fosfines on el grup sulfonat es troba en la cadena alquíllica. Com a electròfil, en lloc d'un ester sulfònic cíclic, es pot emprar un sulfonat d'alquil on el grup sortint és un halògen. (Figura 1.6)

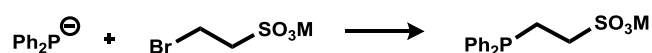


Figura 1.6.- Representació formació fosfines alquílquies sulfonades

1.2.2 Fosfines carboxíliques

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la via de reacció d'una clorofosfina amb un reactiu de Grignard o un litiat no és compatible amb la presència d'un grup àcid.

Alternativament, a la literatura s'han recollit una sèrie de diferents aproximacions que són compatibles amb l'ús d'aquests reactius organometàl·lics. D'aquesta manera, un grup nitril, que és compatible amb un organoliti a baixa temperatura es pot hidrolitzar en medi àcid, un cop formada la fosfina per donar lloc al l'àcid carboxílic, Figura 1.7.

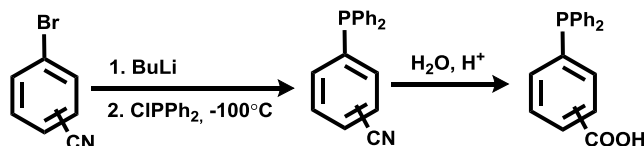


Figura 1.7.- Síntesi alternativa per a la formació de fosfines carboxilades

Igualment, es pot preparar a baixa temperatura la arilfosfina que conté un grup brom que, posteriorment, es fa reaccionar amb magnesi i, un cop format el magnesià, amb diòxid de carboni, Figura 1.8. Anàlogament a la via de substitució nucleòfila aromàtica per preparar fosfines sulfonades, s'ha reportat la síntesis de fosfines carboxíliques on el nucleòfil és un fosfur que ataca un anell substituït amb un carboxilat. Finalment, l'acoblament C-P catalitzat per Pd és una altra via descrita per la síntesis d'aquest tipus de compostos.

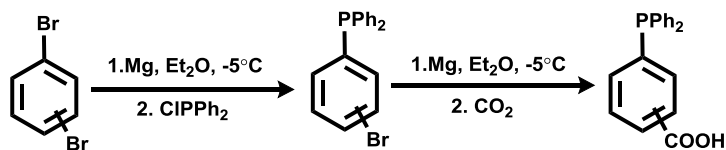


Figura 1.8.- Síntesi de formació de fosfina carboxílica

Aquest procés té com a limitació que només pot haver un anell amb grup carboxílic contingut en l'estructura de la fosfina. Per això en aquest mateix treball es mostra una altra ruta sintètica on es pot obtenir fosfines amb un, dos o els tres anells amb grup carboxílic.

1.3 Catàlisi

La catàlisi és una disciplina fonamental pel desenvolupament social i econòmic. Els processos catalítics han estat i són essencials per sostenir una població mundial com l'actual, en aspectes com l'alimentació, vestit, salut i higiene, i també per assolir una societat sostenible, donat l'estalvi energètic i la reducció de residus que comporten els processos catalítics, en comparació amb processos convencionals. És per aquest motiu que la substitució dels processos convencionals per uns catalitzats és reconegut com un dels postulats de la Química verda. [28] A títol d'exemple es pot esmentar que la majoria de productes químics manufacturats s'obtenen a partir d'una ruta sintètica que comporta, com a mínim, una etapa catalítica. [29]

A grans trets, mitjançant catalitzadors és possible disminuir la barrera d'activació d'una reacció donada fent que aquesta s'esdevingui amb una velocitat de reacció major o en unes condicions més suaus. L'objectiu de la catàlisi és, en conseqüència, permetre realitzar una reacció que no és favorable cinèticament, però sí ho ha de ser termodinàmicament. L'ús de catalitzadors comporta un estalvi energètic i, a més, millora la selectivitat dels processos, ja que tendeix a afavorir un (o pocs) camins de reacció i, com a conseqüència, disminueix els residus i el consum de reactius. Tot aquest aspectes, fan de la catàlisi això fa que la catàlisi una disciplina fonamental per a la indústria química.

Per definició, un catalitzador no es consumeix durant la reacció en la que participa. Això fa que, en teoria, aquest sigui reutilitzable de manera indefinida. Malauradament, a la pràctica el catalitzador va perdent les seves qualitats, ja sigui per enverinament dels reactius, per impureses presents en la reacció o per pèrdua durant les exigències del procés. És a dir, cada catalitzador té un temps de vida, normalment mesurat com el nombre de cicles catalític en els que pot actuar abans de degradar-se, que depèn de la seva estabilitat en les condicions en que es produeix la reacció. El paràmetre que mesura l'estabilitat d'un catalitzador, en unes condicions de reacció concretes, és el nombre de rotacions o *turnover number*, normalment abreviat com a TON, que indica la relació entre nombre màxim de mols de substrat convertits per molt de catalitzador.

Atenent a les fases en les que es troba el catalitzadors i els reactius, hi han dos tipus de catàlisi, la catàlisi heterogènia i la homogènia.

1.3.1 Catàlisi heterogènia

En els processos catalítics heterogenis el catalitzador i el substrat es troben en fases diferents. Normalment, la catàlisi heterogènia es refereix a transformacions on el catalitzador està en estat sòlid i els reactius en fase gas, en estat líquid o en dissolució. Un exemple industrial de catàlisi heterogènia és els procés Haber-Bosch per a la obtenció de l'amoníac a partir de nitrogen i hidrogen, el qual és catalitzat per òxid de ferro amb diferents additius. [30] El principal avantatge d'aquest tipus de catàlisi és la fàcil separació del catalitzador dels productes de reacció. A més, els catalitzadors heterogenis es caracteritzen per tenir una bona estabilitat tèrmica, però mostren baixa selectivitat en comparació als homogenis. A més, tenen tendència a enverinar-se superficialment, esdevenint llavors inactius.

1.3.2 Catàlisi homogènia

La catàlisi homogènia es caracteritza perquè el catalitzador i el substrat es troben a la mateixa fase, normalment en fase líquida o en dissolució. Per aquest tipus de reaccions es poden considerar quatre famílies de catalitzadors: els catalitzadors àcid-base, els catalitzadors enzimàtics, els catalitzadors orgànics (*organocatalysts*) i els catalitzadors constituïts per compostos de metalls de transició. Tot i que és un abús del llenguatge,

modernament es reserva el terme de catalitzadors homogenis als constituïts per complexos de metalls de transició, encara que aquests també són anomenats catalitzadors organometàl·lics.[31] El tret diferencial d'aquests darrers és que presenten el centres metàl·lics químicament idèntics (*single site catalysts*), a diferència dels catalitzadors comentats en l'apartat de la catàlisi heterogènia, i per tenir un entorn modificable amb els lligands que constitueixen l'esfera de coordinació del metall. D'aquesta forma és possible optimitzar, de manera relativament simple, la selectivitat de les reaccions fent servir diferents lligands. També en aquests processos homogenis és, en principi, més simple racionalitzar els mecanismes de reacció i això ha permès optimitzar alguns processos. Aquest és el cas de la carbonilació del metanol per obtenir àcid acètic. [32]

El major problema de l'aplicació industrial de la catàlisi homogènia és la separació de catalitzador i productes de reacció i, eventualment, la recuperació del catalitzador.[33] Una de les estratègies més usades per la separació del catalitzador és la destil·lació dels productes, però aquesta està limitada a productes relativament volàtils, ja que si la temperatura requerida per a la separació és massa alta es pot produir la degradació, tant dels propis productes com, en particular, del catalitzador. Per resoldre aquest inconvenient de la catàlisi homogènia, s'han desenvolupat diferents estratègies de recuperació del catalitzador de mesclures homogènies de productes.

1.3.3 Catàlisi bifàsica

Alguns dels mètodes emprats per resoldre el problema de la separació del catalitzador en els processos homogenis es basen en suportar el complex metàl·lic que actua com a catalitzador en sòlids insolubles en el medi de reacció, ja sigui dissolts en una fase suportada, com el cas de l'anomenada SLPC[34] o SAPC[35] (per les sigles en anglès *Supported Liquid Phase Catalysis* i *Supported Aqueous Phase Catalysis*, respectivament) o directament units a sòlids inorgànics, com pot ser la sílice o a polímers insolubles en el medi de reacció.[36] No obstant, tots aquests mètodes són difícils de manipular i són menys selectius que els corresponents homogenis. A més és freqüent observar pèrdues del catalitzador per lixiviació durant el seu reciclatge.[37]

Una solució eficaç que s'ha aplicat en molts processos a escala industrial és la catàlisi bifàsica líquid-líquid, que consisteix en la utilització de dos dissolvents immiscibles on, en un dissolvent queda dissolt el catalitzador degut a les propietats que li confereixen els lligands coordinats al metall, i en l'altre dissolvent es troben dissolts tant el substrat com els productes de la reacció. Alternativament, si els productes de reacció són líquids, poden constituir la segona fase de reacció sense la utilització de dissolvent. En aquests casos, la reacció succeeix en la interfase i per tant és necessària una agitació vigorosa per tenir el màxim contacte entre la dissolució del catalitzador i el substrat. El procediment s'ha demostrat eficaç en alguns casos, ja que permet una fàcil separació per simple decantació (Figura 1.12).

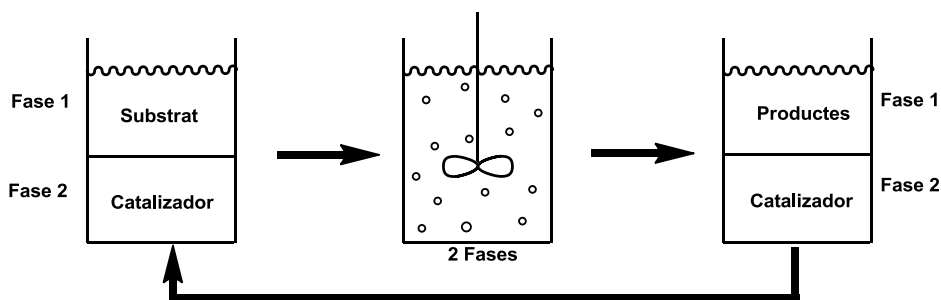


Figura 1.12.- Representació del sistema catalític bifàsic líquid-líquid

Existeixen diferents tipus de catàlisi bifàsica líquid-líquid, depenent la natura del dissolvent on es troba dissolt el catalitzador. Les més rellevants són amb la utilització de líquids iònics, dissolvents perfluorats o aigua.

1.3.3.1 Catàlisi bifàsica amb líquids iònics

En aquests processos, el catalitzador està immobilitzat en una fase constituïda per líquids iònics. Els líquids iònics són normalment sals que es caracteritzen pel seu baix punt de fusió, de manera que són líquids a temperatura ambient o a temperatures lleugerament superiors. La majoria d'aquests compostos estan formats per cations orgànics i anions inorgànics. Els líquids iònics són excel·lents dissolvents d'espècies iòniques. Per aquest motiu els complexos metàl·lics han de contenir lligands polars o iònics per mantenir el catalitzador immobilitzat en la dissolució del líquid iònic. Aquest tipus de sistema catalític s'ha utilitzat en reaccions de hidrogenació[38] i de hidroformilació,[39] entre altres.

1.3.3.2 Catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats

En aquest tipus de catàlisi bifàsica es fa servir un dissolvent perfluorat immiscible amb un dissolvent orgànic convencional no fluorat. L'ús de lligands perfluorats al catalitzador fa possible que aquest quedi dissolt en el dissolvent fluorat, mentre que substrat i productes resten al dissolvent no fluorat. El principal atractiu d'aquests processos catalítics és que la miscibilitat del sistema de dissolvents emprats depèn de la temperatura. A temperatura ambient els dissolvents fluorats no són miscibles amb molts dissolvents orgànics; en canvi, a temperatures més altes la solubilitat augmenta facilitant el contacte del catalitzador amb el substrat. En alguns casos s'arriba a assolir un sistema d'una sola fase.[40] D'aquesta forma, l'impediment de la transferència de fase es veu reduït i s'obtenen millores en la velocitat de reacció. Al final de la reacció és possible tenir un sistema bifàsic per refredament del medi de reacció que permet separar el catalitzador dissolt en el dissolvent fluorat, per a la seva reutilització. Les reaccions de formació d'enllaços carboni-carboni[41] i de hidroformilació d'alquens[42] són alguns exemples on s'utilitza la catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats. L'estratègia ve ser descrita per primera vegada per científics d'Exxon a finals del segle passat, però no ha trobat aplicació industrial a causa de l'elevat preu dels dissolvents perfluorats.

1.3.3.3 Catàlisi bifàsica amb aigua

Aquesta és la catàlisi bifàsica líquid-líquid més investigada a nivell acadèmic i la que ha trobat més aplicació a escala industrial.[34] Per aquesta estratègia s'utilitzen catalitzadors solubles en aigua i una fase orgànica immiscible, que pot ser un dissolvent auxiliar o el propi substrat o els productes de la reacció.

El major inconvenient de la catàlisi bifàsica amb aigua és la baixa solubilitat en aquest solvent de substrats molt apolars, que dificulta el contacte amb el catalitzador obtenint-se velocitats de reacció lentes o impracticables. Per aquest motiu, és necessari una certa solubilitat dels substrats en la fase aquosa i els substrats molt apolars són difícilment emprats en aquest tipus de procés. Si el substrat és un gas a la temperatura de reacció, el problema es pot resoldre augmentant la pressió. Altre problema d'aquesta estratègia és la formació, en algunes ocasions, d'emulsions que dificulten el procés de separació.

Per assolir la solubilitat dels catalitzadors en aigua s'utilitzen lligands que incorporin a l'estructura fragments o grups funcionals hidrofílics. A continuació es descriuen alguns tipus de lligands emprats en aquest tipus de catàlisi.

1.3.3.3.1 Lligands iònics

Els lligands iònics són probablement els més desenvolupats per processos de catàlisi bifàsica amb aigua. Un dels procediments que s'utilitzen per obtenir catalitzadors amb propietats hidrosolubles és la incorporació de grups iònics en lligands que són hidròfobs. En aquest sentit, un dels grups més característics és el grup sulfonat sòdic, el qual es pot incorporar a fosfines aríliques a través de la sulfonació directa de l'anell aromàtic. Altres grups utilitzats en lligands tipus fosfines són les sals d'amoni. La Figura 1.13. mostra l'estructura d'alguns d'aquests lligands.

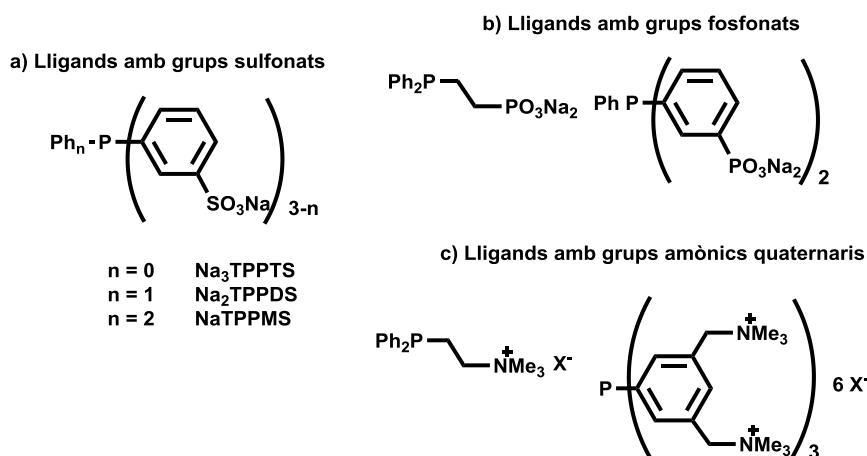


Figura 1.13.- Estructures de varis lligands iònics

1.3.3.3.2 Lligands neutres

En aquest cas el caràcter hidrofílic dels lligands es pot obtenir mitjançant grups polars no iònics que permeten la formació de ponts d'hidrogen amb l'aigua, tal com grups

alcohol o amino o cadenes de polietilenglicol. Alguns d'aquest lligands es mostren a la Figura 1.14.

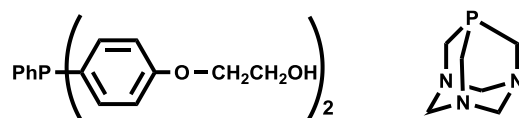


Figura 1.14.- Representació estructures de lligands neutres

1.3.3.3 Lligands amfifílics

Una altra estratègia dintre de la catàlisi bifàsica aquosa és l'ús de lligands amfifílics. Com ja s'ha comentat en un apartat anterior, la solubilitat d'aquests lligands en aigua o en dissolvents orgànics depèn del pH del medi de reacció. Per tant, el control del pH permet la transferència de fase del catalitzador. Aquests lligands generalment contenen grups amina o àcids carboxílics. Alguns exemples d'aquests lligands, es poden trobar en la Figura 1.15.[18], [19], [43]

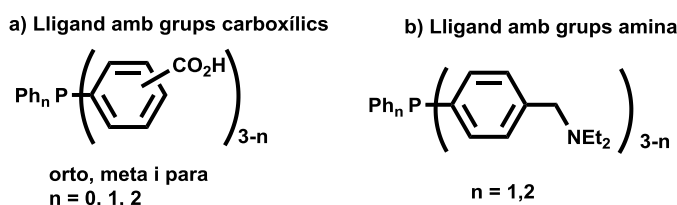


Figura 1.15.- Estructures de lligands amfifílics

1.3.4 Reacció de Carbonilació

Les reaccions de carbonilació catalitzades per metalls de transició en fase homogènia es troben entre les de major interès industrial. Els productes d'aquestes reaccions tenen aplicacions la indústria farmacèutica, de polímers, plastificants, i detergents entre altres.[44] Aquestes reaccions es basen en la incorporació d'una molècula de monòxid de carboni a un substrat orgànic. Els diferents processos de carbonilació es diferencien per l'activació dels àtoms o molècules que s'incorporen al substrat orgànic a més del monòxid de carboni, donant lloc a productes amb diferents grups funcionals.

El monòxid de carboni és una molècula poc reactiva i difícil d'activar. No obstant, els metalls de transició formen complexos carbonílics en condicions suaus, que activen al monòxid de carboni coordinat. Per aquest motiu, alguns d'aquests complexos són utilitzats com a catalitzadors en reaccions de carbonilació, particularment els metalls dels grups 9 i 10, que són rics en electrons.

1.3.4.1 Reacció de hidroformilació

La reacció de hidroformilació consisteix en l'addició d'un grup formil i un àtom d'hidrogen a un alquè, mitjançant la reacció amb monòxid de carboni i hidrogen.

D'aquesta forma s'obté l'aldehid corresponent amb un carboni més que l'alquè de partida.

El cas més freqüent és la hidroformilació d'un 1-alquè per obtenir l'aldehid lineal o ramificat. És important destacar que el catalitzador que s'empra per dur a terme la hidroformilació de l'alquè també pot catalitzar reaccions paral·leles com la hidrogenació, que forma l'alcà corresponent, la isomerització de l'alquè, la hidrogenació dels aldehids obtenint els alcohols corresponents i també la condensació dels aldehids[45] (Figura 1.16).

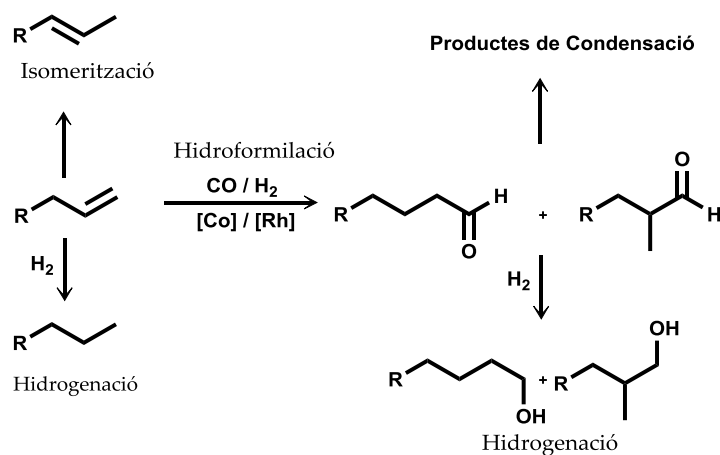


Figura 1.16.- Reacció de hidroformilació d'alquens i possibles reaccions paral·leles

Aquesta reacció va ser descoberta accidentalment al 1938 per Roelen durant l'estudi de la reacció de Fischer-Tropsch amb un catalitzador heterogeni de cobalt. Anys després es va confirmar que el responsable de la hidroformilació era l'espècie $[CoH(CO)_4]$ que es formava en la fase líquida i no el catalitzador heterogeni.[46] En pocs anys es varen desenvolupar diferents processos industrials amb aquesta reacció (Rhurchemie, BASF, EXXON).[47] Posteriorment, als laboratoris de Shell, es va observar que amb els catalitzadors de cobalt funcionalitzats amb fosfines es podien realitzar les reaccions en condicions més suaus i conduint directament dels alquens interns a alcohols lineals, que tenen ús com detergents no iònics. Aquesta reacció que es catalitza amb $Co_2(CO)_8$ i PBu_3 és una de les reaccions del Procés SHOP.[47] Als anys 70, Wilkinson va realitzar un estudi demostrant l'efectivitat d'un catalitzador de rodi modificat amb trifenilfosfina.[48] Amb aquest catalitzador és possible dur a terme la hidroformilació en condicions molt suaus i presentant activitat i selectivitat més elevades que amb els catalitzadors de cobalt. Després del desenvolupament d'aquest procés fet a Union-Carbide[49], [50] i la seva aplicació en la reacció de hidroformilació del propè, va augmentar l'interès en el desenvolupament de nous catalitzadors basats en Rh/fosfines[51] i els sistemes catalítics de cobalt es van veure limitats a la hidroformilació d'alquens interns i de cadena llarga com a part del procés SHOP.

El mecanisme de la hidroformilació catalitzada pel sistema Rh-fosfina no ha sigut determinat completament encara que s'han aïllat i identificat gran part dels intermedis [31], [34]. El més acceptat és el proposat per Wilkinson[48] (Figura 1.17) el qual és una modificació del mecanisme de hidroformilació realitzat amb catalitzadors de cobalt proposat per Heck i Breslow al 1961. [52]Es tracta d'un mecanisme dissociatiu que s'inicia amb la descoordinació d'una molècula de CO de l'espècie $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, per crear una vacant per la posterior coordinació de l'alquè. A continuació s'insereix l'olefina en l'enllaç Rh-H formant l'espècie Rh-alquil ramificada o lineal. Aquest pas determina la regioselectivitat de la reacció. En aquest moment, en que el catalitzador torna a estar coordinativament insaturat, es coordina una nova molècula de monòxid de carboni i s'insereix en l'enllaç Rh-alquil conduint a la formació de l'espècie Rh-acil. A continuació s'addiciona una molècula d'hidrogen mitjançant una reacció d'addició oxidant, seguida de l'alliberament de l'aldehid corresponent a través d'una eliminació reductora, que regenera l'espècie catalítica inicial. Encara que el pas determinant de la reacció depèn de les condicions de reacció, s'accepta que en condicions estàndard de hidroformilació la velocitat bé determinada per les primeres etapes de la reacció. Això inclou la dissociació del CO, la coordinació de l'alquè i la inserció migratòria de la olefina a l'enllaç Rh-H.

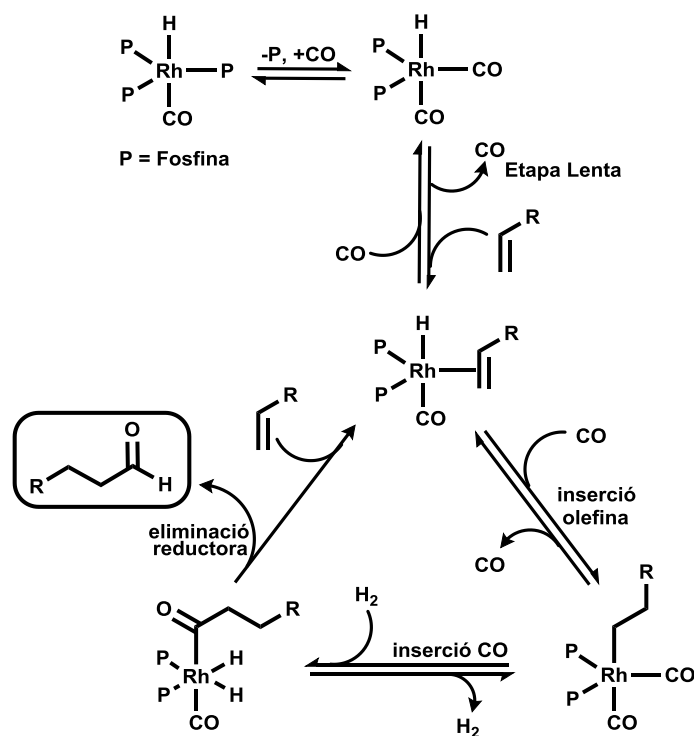


Figura 1.17.- Representació del mecanisme de hidroformilació utilitzant un catalitzador de rodi

Com s'ha esmentat anteriorment, l'estructura del complex Rh-alquil determina la regioselectivitat del procés. Al mateix temps, aquesta estructura ve determinada per la naturalesa i la concentració de la fosfina. Val a dir que no és aquesta la única propietat del comportament del catalitzador que pot ser modificada pels lligands. L'activitat i la

velocitat de reacció en la hidroformilació, com en moltes altres transformacions catalítiques, venen donades per les propietats estèriques i electròniques dels lligands. En aquest cas, més concretament, és ben conegut l'efecte positiu en la velocitat de lligands π -acceptors, com les fosfines trifluorometilades, [53]–[58]

La reacció de hidroformilació bifàsica líquid-líquid amb aigua és una de les reaccions bifàsiques més estudiades.[59] Al 1984 va començar l'aplicació de la hidroformilació aquosa de propè a nivell industrial per Ruhrchemie/Rhône-Poulenc[34], que utilitzava un catalitzador de rodi funcionalitzat amb el lligand sulfonat, la seva forma de sal sòdica, vulgarment anomenada trifenilfosfina trisulfonada TPPTS, sintetitzat per Kuntz.[60] Aquest sistema va resultar ser molt actiu i molt selectiu cap a la formació de l'aldehid lineal i des de llavors, ha augmentat l'interès en la hidroformilació bifàsica i pel disseny de nous lligands hidrosolubles. [61]

- [1] F. R. Hartley, «Capítol 1: Introduction», en *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, vol. 1, F. R. Hartley, Ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1990, p. 1-8.
- [2] D. G. Gilheany i C. M. Mitchell, «Capítol 7: Preparation of Phosphines.», en *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, F. R. Hartley, Ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1990, p. 151-162.
- [3] G. A. Ardizzioia i S. Brenna, «Interpretation of Tolman electronic parameters in the light of natural orbitals for chemical valence», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, núm. 8, p. 5971-5978, 2017, doi: 10.1039/c6cp07793e.
- [4] Z. L. Niemeyer, A. Milo, D. P. Hickey, i M. S. Sigman, «Parameterization of phosphine ligands reveals mechanistic pathways and predicts reaction outcomes», *Nat. Chem.*, vol. 8, núm. 6, p. 610-617, 2016, doi: 10.1038/nchem.2501.
- [5] K. L. Barnett *et al.*, «Experimental and Computational Study of the Structure, Steric Properties, and Binding Equilibria of Neopentylphosphine Palladium Complexes», *Inorg. Chem.*, vol. 59, núm. 8, p. 5579-5592, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00266.
- [6] P. C. J. Kamer i P. W. N. M. van Leeuwen, *Phosphorus (III) Ligands in Homogeneous Catalysis*, 1r ed. UK: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [7] C. Elschenbroich, «Capítol 9: Organoelement Compounds of the Nitrogen Group (Group 15)», en *Organometallics*, 3^a edició., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, p. 211-237.
- [8] C. A. Tolman, «Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis», *Chem. Rev.*, vol. 77, núm. 3, p. 313-348, 1977, doi: 10.1021/cr60307a002.
- [9] C. A. Tolman, «Electron Donor-Acceptor Properties of Phosphorus Ligands. Substituent Additivity», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, núm. 10, p. 2953-2956, 1970, doi: 10.1021/ja00713a006.

- [10] D. W. Allen i B. F. Taylor, «The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds. Part 15, Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Donor Properties», *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 1, p. 51-54, 1982.
- [11] D. W. Allen, L. A. March, i I. W. Nowell, «Donor properties of arylphosphines towards selenium: X-ray crystal structure of tris(m-trifluoromethylphenyl)phosphine selenide», *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, núm. 3, p. 483-485, 1984, doi: 10.1039/DT9840000483.
- [12] J. Malito i E. C. Alyeat, «Steric and electronic destabilization of the p-se bond in triarylphosphine selenide systems», *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, vol. 54, núm. 1-4, p. 95-99, 1990, doi: 10.1080/10426509008042125.
- [13] U. Beckmann, D. Süslüyan, i P. C. Kunz, «Is the $1J_{PSe}$ coupling constant a reliable probe for the basicity of phosphines? A ^{31}P NMR study», *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, vol. 186, núm. 10, p. 2061-2070, 2011, doi: 10.1080/10426507.2010.547892.
- [14] D. Herrera, D. Peral, M. Cordon, i J. C. Bayón, «Systematic Study of the Stereoelectronic Properties of Trifluoromethylated Triarylphosphines and the Correlation of their Behaviour as Ligands in the Rh-Catalysed Hydroformylation», *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2021, núm. 4, p. 354-363, 2021, doi: 10.1002/ejic.202000887.
- [15] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, i W. S. Sheldrick, «A New Route to Water-Soluble Phosphanes with para-Sulfonated Phenyl Substituents. Crystal Structure of $P(C_6H_4-p-SO_3K)_3 \cdot KCl \cdot 0.5 H_2O$ », vol. 32, núm. 7, p. 1058-1059, 1993.
- [16] L. Lavenot, M. H. Bortoletto, A. Roucoux, C. Larpent, i H. Patin, «Synthesis of new hydrophilic phosphines by addition of diphenylphosphine on activated alkenes: Characterization of their rhodium complexes», *J. Organomet. Chem.*, vol. 509, núm. 1, p. 9-14, 1996, doi: 10.1016/0022-328X(95)05790-V.
- [17] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, i O. Stelzer, «Water soluble phosphines VIII. Palladium-catalyzed P-C cross coupling reactions between primary or secondary phosphines and functional aryl iodides - A novel synthetic route to water soluble phosphines», *J. Organomet. Chem.*, vol. 522, núm. 1, p. 69-76, 1996, doi: 10.1016/0022-328X(96)06136-0.
- [18] A. Buhling, P. C. J. Kamer, i P. W. N. M. van Leeuwen, «Rhodium catalysed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands», *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 98, núm. 2, p. 69-80, 1995, doi: 10.1016/1381-1169(95)00014-3.
- [19] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, i J. W. Elgersma, «Rhodium catalysed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands: Part 2», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 116, núm. 1-2, p. 297-308, 1997, doi: 10.1016/S1381-1169(96)00195-1.
- [20] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, i C. Bingel, «A Modular Approach for Ligand

- Design for Asymmetric Allylic Alkylations via Enantioselective Palladium-Catalyzed Ionizations», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, núm. 24, p. 9327-9343, 1992, doi: 10.1021/ja00050a013.
- [21] L. Wang *et al.*, «A simple procedure for the covalent grafting of triphenylphosphine ligands on silica: Application in the palladium catalyzed Suzuki reaction», *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, núm. 17, p. 3315-3320, 2009, doi: 10.1039/b820449g.
- [22] C. Chen *et al.*, «Unusual catalytic effect of the two-dimensional molecular space with regular triphenylphosphine groups», *Langmuir*, vol. 27, núm. 19, p. 11958-11965, 2011, doi: 10.1021/la2023083.
- [23] P. Dydio, C. Rubay, T. Gadzikwa, M. Lutz, i J. N. H. Reek, «“Cofactor”-controlled enantioselective catalysis», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, núm. 43, p. 17176-17179, 2011, doi: 10.1021/ja208589c.
- [24] D. H. Miranda, «Hydrolysis of the Trifluoromethyl Group in Triarylphosphines : Scope of the Reaction in the Preparation of Carboxylic-Trifluoromethylated Phosphines and their Applications Daniel Herrera Miranda Tesi Doctoral», Universitat Autònoma de Barcelona, 2018.
- [25] M. Hingst, M. Tepper, i O. Stelzer, «Nucleophilic phosphanylation of fluoroaromatic compounds with carboxyl, carboxymethyl, and aminomethyl functionalities - An efficient synthetic route to amphiphilic arylphosphanes», *Eur. J. Inorg. Chem.*, núm. 1, p. 73-82, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199801)1998:1<73::AID-EJIC73>3.0.CO;2-M.
- [26] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, i J. Blum, «A New Synthesis Of Hydrophilic Carboxylated Arylphosphines», *Synth. Commun.*, vol. 22, núm. 6, p. 841-851, 1992, doi: 10.1080/00397919208020848.
- [27] E. Paetzold, A. Kinting, i G. Oehme, «Synthesis of Phosphino Alkane Sulfonates and their corresponding sulfonic acids by reaction of alkalimetal-phosphides with sulfones», *J. Prakt. Chemie*, vol. 329, núm. 4, p. 725-731, 1987, doi: 10.1002/prac.19873290423.
- [28] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, i T. C. Williamson, «Catalysis as a foundational pillar of green chemistry», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, p. 3-13, 2001.
- [29] J. Hagen, *Industrial Catalysis. A practical Approach*, 2nd Ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [30] V. Palma, C. Ruocco, M. Martino, E. Meloni, i A. Ricca, *Catalysts for conversion of synthesis gas*. Elsevier Ltd., 2017.
- [31] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [32] P. Kalck, C. Le Berre, i P. Serp, «Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 402, p. 213078, 2020, doi:

10.1016/j.ccr.2019.213078.

- [33] A. J. Sandee *et al.*, «A robust, environmentally benign catalyst for highly selective hydroformylation», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 38, núm. 21, p. 3231-3235, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3231::AID-ANIE3231>3.0.CO;2-B.
- [34] B. Cornils, A. H. Waolfgang, M. Beller, i R. Paciello, «Chapter 2: Hydroformylation», en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, 3rd ed., B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, i R. Padello, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2018, p. 1735.
- [35] L. Obrecht, P. C. J. Kamer, i W. Laan, «Alternative approaches for the aqueous-organic biphasic hydroformylation of higher alkenes», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, núm. 3, p. 541-551, 2013, doi: 10.1039/c2cy20538f.
- [36] Z. Shi, W. Yang, Y. Gu, T. Liao, i Z. Sun, «Metal-Nitrogen-Doped Carbon Materials as Highly Efficient Catalysts: Progress and Rational Design», *Adv. Sci.*, vol. 7, núm. 15, 2020, doi: 10.1002/advs.202001069.
- [37] R. Poli *et al.*, «Triphenylphosphine-functionalized core-cross-linked micelles and nanogels with a polycationic outer shell: synthesis and application in rhodium-catalyzed biphasic hydrogenations», *Chem. – A Eur. J.*, 2020, doi: 10.1002/chem.202004689.
- [38] E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, i C. Janiak, «Synthesis of Co, Rh and Ir nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids and their use as biphasic liquid-liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene», *J. Organomet. Chem.*, vol. 694, núm. 7-8, p. 1069-1075, 2009, doi: 10.1016/j.jorganchem.2008.09.050.
- [39] A. Sharma, C. J. Lebigue, R. M. Deshpande, A. A. Kelkar, i H. Delmas, «Hydroformylation of 1-octene using [Bmim][PF6]-decane biphasic media and rhodium complex catalyst: Thermodynamic properties and kinetic study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, núm. 21, p. 10698-10706, 2010, doi: 10.1021/ie100222k.
- [40] I. T. Horváth i J. Rábai, «Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins», *Science (80-.)*, vol. 266, núm. 5182, p. 72-75, 1994, doi: 10.1126/science.266.5182.72.
- [41] C. C. Tzschucke, C. Markert, H. Glatz, i W. Bannwarth, «Fluorous biphasic catalysis without perfluorinated solvents: Application to Pd-Mediated Suzuki and Sonogashira couplings», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, núm. 23, p. 4500-4503, 2002, doi: 10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4474::AID-ANIE4474>3.0.CO;2-S.
- [42] X. Zhao, D. He, L. T. Mika, i I. T. Horváth, «Fluorous Hydroformylation», *Top. Curr. Chem.*, vol. 308, p. 275-290, 2012, doi: 10.1007/128.
- [43] S. L. Desset i D. J. Cole-Hamilton, «Carbon dioxide induced phase switching for

- homogeneous-catalyst recycling», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, núm. 8, p. 1472-1474, 2009, doi: 10.1002/anie.200804729.
- [44] M. Beller, «Capítol 3: Carbonylation», en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, 3rd ed., B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, i R. Padello, Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, p. 1735.
- [45] J.C. Bayón a *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, ed L.A. Oro i E. Sola, INO Reproducciones S. A., 2000, cap. 6.
- [46] P. W. N. M. van Leeuwen, a *Homogeneous Metal Catalysis*. Kluwer Academic Publishers, 2004, cap. 7.
- [47] R. Franke, D. Selent, i A. Börner, «Applied hydroformylation», *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 11, p. 5675-5732, 2012, doi: 10.1021/cr3001803.
- [48] D. Evans, J. A. Osborn, i G. Wilkinson, «Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts», *J. Chem. Soc.*, vol. 12, p. 3313-3342, 1968, doi: 10.1016/s0022-328x(00)82751-5.
- [49] R. L. Pruett i J. A. Smith, «Hydroformylation of unsaturated organic compounds», US 3917661, 1975.
- [50] R. L. Pruett i J. A. Smith, «Hydroformylation process», US 3527809, 1970.
- [51] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, i C. W. Kohlpaintner, «Progress in hydroformylation and carbonylation», *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 104, núm. 1, p. 17-85, 1995, doi: 10.1016/1381-1169(95)00130-1.
- [52] R. F. Heck i D. S. Breslow, «The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, núm. 19, p. 4023-4027, 1961, doi: 10.1021/ja01480a017.
- [53] T. Vogler i A. Studer, «Oxidative coupling of arylboronic acids with arenes via Rh-catalyzed direct C-H arylation», *Org. Lett.*, vol. 10, núm. 1, p. 129-131, 2008, doi: 10.1021/ol702659a.
- [54] S. S. Ng, C. Y. Ho, i T. F. Jamison, «Nickel-catalyzed coupling of alkenes, aldehydes, and silyl triflates», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, núm. 35, p. 11513-11528, 2006, doi: 10.1021/ja062866w.
- [55] M. McConville, O. Saidi, J. Blacker, i J. Xiao, «Regioselective heck vinylation of electron-rich olefins with vinyl halides: Is the neutral pathway in operation?», *J. Org. Chem.*, vol. 74, núm. 7, p. 2692-2698, 2009, doi: 10.1021/jo802781m.
- [56] K. Itami, T. Kamei, i J. I. Yoshida, «Unusually accelerated silylmethyl transfer from tin in stille coupling: Implication of coordination-driven transmetalation», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, núm. 36, p. 8773-8779, 2001, doi: 10.1021/ja0160593.
- [57] A. C. J. Koeken, M. C. A. Van Vliet, L. J. P. Van Den Broeke, B. J. Deelman, i J. T.

- F. Keurentjes, «Selectivity of rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene during batch and semi-batch reaction using trifluoromethyl-substituted ligands», *Adv. Synth. Catal.*, vol. 350, núm. 1, p. 179-188, 2008, doi: 10.1002/adsc.200700423.
- [58] D. Peral, D. Herrera, J. Real, T. Flor, i J. C. Bayón, «Strong π -acceptor sulfonated phosphines in biphasic rhodium-catalyzed hydroformylation of polar alkenes», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, núm. 3, p. 800-808, 2016, doi: 10.1039/c5cy01004g.
- [59] W. A. Herrmann i C. W. Kohlpaintner, «Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis», *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 32, núm. 11, p. 1524-1544, 1993, doi: 10.1002/anie.199315241.
- [60] B. Cornils i E. G. Kuntz, «Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes», *J. Organomet. Chem.*, vol. 502, núm. 1-2, p. 177-186, 1995, doi: 10.1016/0022-328X(95)05820-F.
- [61] H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, i B. Bartik, «Two-Phase Hydroformylation of Octene-1 with Rhodium Complexes of P[C₆H₄(CH₂)_mC₆H₄-p-SO₃Na]₃ (m =3, 6). Rate and Selectivity Enhancement with Surface-Active Phosphines», *Organometallics*, vol. 13, núm. 10, p. 3761-3763, 1994, doi: 10.1021/om00022a005.
- [62] L. Maqeda, B. C. E. Makhubela, i G. S. Smith, «Synthesis, characterization and evaluation of fluorocarbon-containing rhodium(I) complexes for biphasic hydroformylation reactions», *Polyhedron*, vol. 91, p. 128-135, 2015, doi: 10.1016/j.poly.2015.02.037.

2 Objectius i antecedents

L'objectiu general d'aquesta part de la tesi és el disseny i síntesi de nous lligands per obtenir catalitzadors que formin sistemes catalítics amb elevades activitats, velocitats i selectivitats. Aquests processos, a més, han de permetre reutilitzar i separar de forma fàcil el catalitzador dels productes formats mitjançant processos catalítics bifàsics.

Anteriorment en el grup de recerca, Daniel Peral[1] va realitzar la síntesi de fosfines triaríliques funcionalitzades amb grups sulfonats i trifluorometil a través de la sulfonació de fosfines trifluorometilades amb òleum. És interessant destacar que durant la reacció de sulfonació de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{PF}}$ amb òleum i àcid bòric, aquest últim amb un paper important front la oxidació, es va observar una reacció secundària a temps de reacció més llargs als habituals en aquests procediments que consistia en la hidròlisi del grup trifluorometil (CF_3) formant un grup carboxílic, Figura 2.1. Cal destacar que a la literatura ja s'havia observat la hidròlisi del CF_3 [2], [3] esdevenint àcid carboxílic, però en cap cas amb l'ús de fosfines com a substrats.

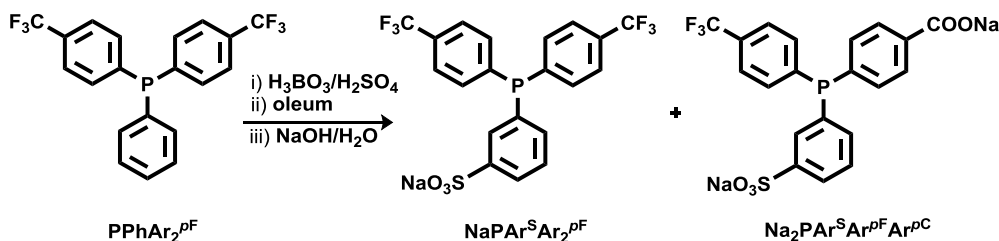


Figura 2.1.- Representació de la reacció de sulfonació de la fosfina PPhAr_2pF conjuntament amb la hidròlisi del grup trifluorometil observat per Daniel Peral

A més, Daniel Peral durant la realització de la seva tesi, va observar que la hidròlisi del grup trifluorometil no és en funció del grup sulfonat, és a dir, que era possible la síntesi de fosfines carboxilades a través de la hidròlisi del grup CF_3 sense la necessitat de haver-hi un grup sulfonat en la estructura de la fosfina. Una prova d'aquesta observació és que a partir de la fosfina PAr_3^{PF} es va realitzar la síntesi de la fosfina carboxilada $\text{PArpCAr}_2^{\text{PF}}$, Figura 2.2.

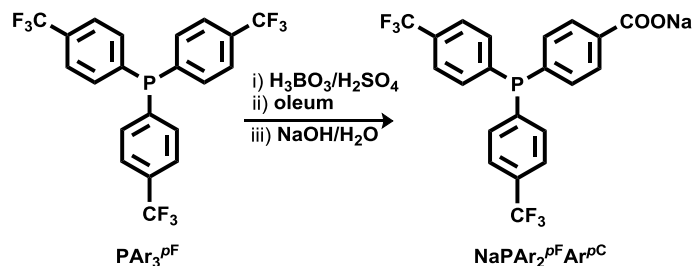


Figura 2.2.- Representació reacció hidròlisi del grup trifluorometil a partir de la fosfina PAr_3^{PF}

Posteriorment en el grup de recerca es va fer un seguiment de la hidròlisi del grup trifluorometil amb diverses fosfines neutres amb grups trifluorometil. Aquest treball es va dur a terme per Daniel Herrera durant la seva tesi,[4] on va desenvolupar un procediment de separació i de purificació de les fosfines carboxilades basat en la solubilitat d'aquestes en diferents dissolvents orgànics en funció del pH del medi.

Tenint en compte els antecedents descrits anteriorment, en aquesta tesi es pretén sintetitzar triarilfosfines funcionalitzades amb grups sulfonats, trifluorometil i carboxilats, Figura 2.3, agafant com a referència la síntesi de fosfines amb estructura semblant, sintetitzades amb anterioritat al grup de recerca.

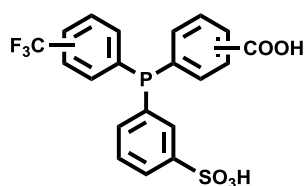


Figura 2.3.- Representació estructura de les fosfines objectiu a sintetitzar

L'interès d'aquestes fosfines radica en el bon caràcter hidrofílic atorgat pel grup sulfonat el qual les fa adients per a l'aplicació en catàlisi bifàsica líquid-líquid en fase aquosa. A més l'extraordinari caràcter π -àcid degut a la presència del grup CF_3 en la estructura ajuda a la seva estabilitat en front a l'oxidació i millora la velocitat de processos catalítics com és el cas de la hidroformilació d'alquens. Finalment, la incorporació del grup carboxílic en la seva estructura augmenta la versatilitat dels productes degut a la seva possible derivatització per a millorar la solubilitat de substrats poc polars en aigua o per dur a terme ancoratges en suports sòlids.

Seguidament es pretén avaluar la hidròlisi del segon grup trifluorometil de les fosfines $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$ amb òleum i àcid bòric per tal d'obtenir fosfines sulfonades i carboxilades del tipus $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{C}}$. Aquest últim tipus de fosfines, tot i no tenir les propietats π -àcides tan marcades degut a l'absència de substituents trifluorometil, pot resultar interessant per seva derivatització en forma, per exemple, d'ésters de cadena llarga, ja que serien lligands amb propietats tensioactives per a processos catalítics bifàsics.

- [1] D. Peral, «Triarilfosfines Sulfonades Trifluorometilades. Aplicacions en Processos Catalítics», Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.
- [2] H. Gilman i D. Blume, «5- and 7-Trifluoromethylquinolines», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, núm. 12, p. 2467-2468, 1943, doi: 10.1021/ja01252a504.
- [3] G. M. Le Fave, «Some Reactions of the Trifluoromethyl Group in the Benzotrifluoride Series. I. Hydrolysis», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, núm. 12, p. 4148-4149, 1949, doi: 10.1021/ja01180a507.
- [4] D. H. Miranda, «Hydrolysis of the Trifluoromethyl Group in Triarylphosphines : Scope of the Reaction in the Preparation of Carboxylic-Trifluoromethylated Phosphines and their Applications Daniel Herrera Miranda Tesi Doctoral», Universitat Autònoma de Barcelona, 2018.

3 Resultats i discussió

3.1 Síntesis de fosfines

Com s'ha esmentat en els apartats anteriors, el present treball es centra en la preparació de triarilfosfines funcionalitzades. El punt en comú de tots aquests compostos és que un dels tres anells aromàtics està substituït amb un grup sulfonat en posició *meta* respecte l'àtom de fòsfor. Els altres dos anells de l'esquelet triarilfosfina contenen dos grups carboxílics cadascun o un grup carboxílic i un grup trifluorometil, d'acord amb l'estructura general mostrada a la Figura XX. Aquests dos grups $-CF_3$ o $-COOH$ poden estar en posició *meta* en una família de lligands i en posició *para* en l'altre. En la preparació d'aquets lligands també es formen, com espècies intermèdies, els derivats sulfonats a un anell i amb grups trifluorometil als altres dos, sigui en posicions *meta* o *para*. El derivat *para* va ser descrit a la tesi doctoral de D. Peral i és es comercialitza actualment a través de l'empresa Strem sota llicència de la UAB, amb el nom de *p*-Dan2phos. El derivat *meta* ha estat preparat per primera vegada a aquesta tesis. La Figura 3.1 mostra les estructures totes d'aquestes fosfines, de les fosfines usades com reactius de partida per a la seva síntesi, així com els acrònims emprats allarg d'aquests apartats.

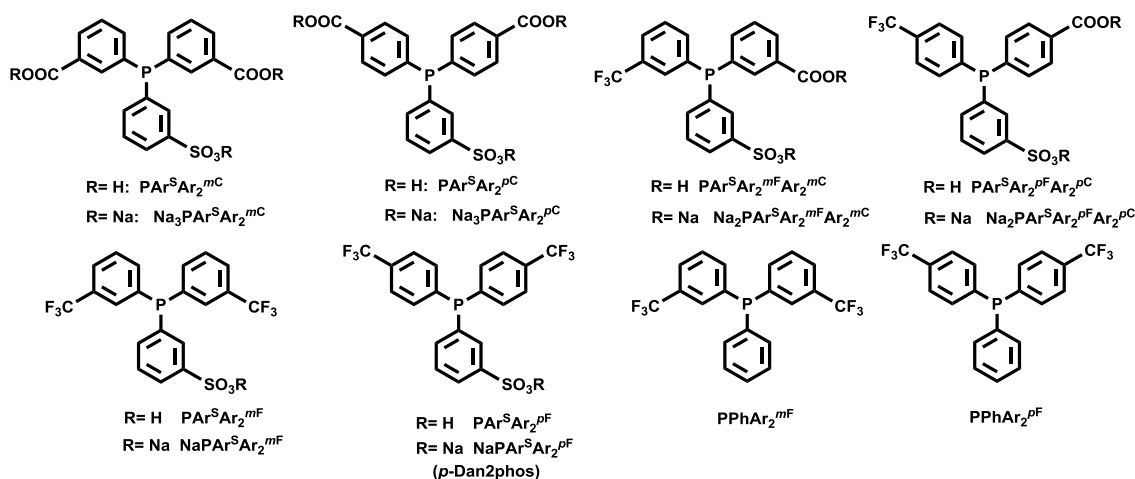


Figura 3.1.- Estructura general dels lligands triarilfosfina emprats en aquest treball amb els seus acrònims

Per a preparar aquesta família de fosfines sulfonades es parteix de les corresponents fosfines neutres bis(trifluorometilfenil)fenilfosfines, ja siguin substituïdes en *para*, és a dir, la bis(4-(trifluorometil)fenil)fenilfosfina ($PPhAr_2^{mF}$) o en posició *meta*, bis(3-(trifluorometil)fenil)fenilfosfina ($PPhAr_2^{pF}$). La reacció d'aquestes amb una mescla d'òleum, àcid sulfúric i àcid bòric dona lloc als productes sulfonats per una reacció de substitució electrofílica aromàtica. En aquest aspecte, és important destacar el paper de l'àcid bòric en la protecció de les fosfines front a la oxidació. Aquest àcid reacciona amb

el triòxid de sofre per formar el superàcid $(\text{H}_3\text{SO}_4)[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$, que és capaç de protonar les fosfines feblement bàsiques, per l'efecte inductiu dels grups trifluorometil. Aquesta protonació és fonamental en la protecció de la fosfina front l'oxidació pel triòxid de sofre. Al mateix temps, la presència d'aquest superàcid és responsable de la protonació d'un dels àtoms de fluor dels grups trifluorometil, formant un carbocatió sobre l'àtom de carboni, en la primera etapa del procés d'hidròlisi del grup CF_3 . Els detalls del mecanisme d'aquesta reacció d'hidròlisi de grups trifluorometil en fosfines aríliques han estat investigat a la tesi doctoral de D. Herrera.

L'esquema general de les reaccions que condueixen a les fosfines carboxíliques sulfonades es representa a la Figura 1.1.

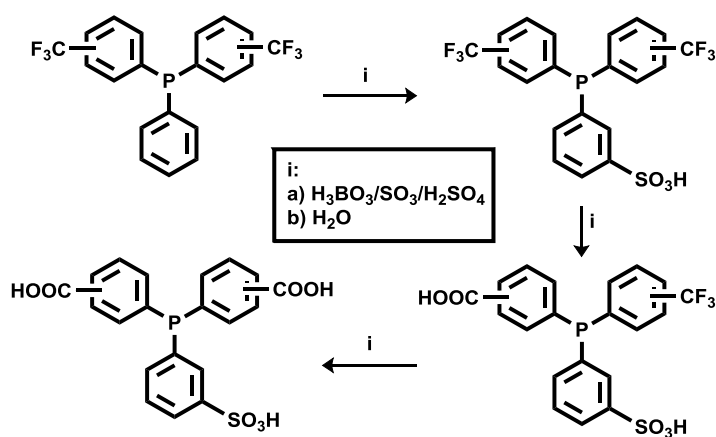


Figura 3.2.- Representació de les estructures de les fosfines obtingudes a partir de les triarilfosfines neutres trifluorometilades per reacció amb òleum i àcid bòric

Com es pot veure a la Figura 3.2, mitjançant aquest procediment de síntesi basat en les dues reaccions esmentades, s'obtenen diferents fosfines triaríliques. L'obtenció d'una o altra dependrà del temps de reacció i les condicions emprades. Aquesta ruta sintètica ja havia estat desenvolupada al grup de recerca per a la síntesi de fosfines sulfonades i trifluorometilades, que correspon a la primera etapa de l'esquema sintètic de la Figura 1.1 (refs Peral,) però l'aplicació de les condicions que faciliten les dues reaccions en un únic procediment sintètic (*one pot*), obre una nova via per a la preparació directa de noves fosfines sulfonades i carboxíliques. Com s'ha discutit a la introducció, aquests tipus d'ligands no són fàcilment accessibles pels procediments habituals de síntesi de fosfines.

Les fosfines de partida utilitzades per a la formació de les fosfines sintetitzades en aquesta tesi són la bis(3-(trifluorometil)fenil)fenilfosfina (PPhAr_2^{mF}) i la bis(4-(trifluorometil)fenil)fenilfosfina (PPhAr_2^{pF}).

3.1.1 Síntesi de les fosfines neutres trifluorometilades PPhAr_2^{mF} i PPhAr_2^{pF}

La síntesi de les fosfines neutres que han estat utilitzades com a productes de partida en la preparació de les fosfines sulfonades es va realitzar pels procediments habituals,

a partir de la reacció dels reactius de Grignard adients amb la diclorofenilfosfina, (Figura 3.3). Es prepara el corresponent reactiu de Grignard per reacció del bromur d'aril trifluorometilat amb magnesi. Aquest s'afegeix sobre una dissolució de la diclorodifenilfosfina en dietil èter per formar la triarilfosfina corresponent. Els productes sintetitzats han sigut completament caracteritzats per les tècniques habituals que inclouen el RMN multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F i ^{31}P).

Els espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostren un singlet al voltant de 6 ppm corresponent a la zona de triarilfosfines. Aquesta tècnica és particularment útil a l'hora de determinar la puresa de les fosfines obtingudes, ja que els òxids de les fosfines apareixen al voltant de 30 ppm. Per altra banda, els espectres de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ mostren un únic singlet proper a -65 ppm corresponent al grup trifluorometil.

Als espectres de RMN de ^{13}C d'aquestes fosfines, la presència dels nuclis ^{31}P i ^{19}F donen lloc a una varietat de multiplets on s'observen les constant d'acoblament C-P i C-F característics.

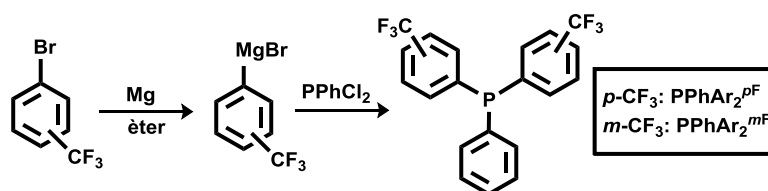


Figura 3.3.- Reacció formació de les fosfines neutres PPhAr_2^{mF} i PPhAr_2^{pF}

3.1.2 Estudi de les reaccions de sulfonació i d'hidròlisi del trifluorometil de la bis(3-(trifluorometil)fenil)fenilfosfina (PPhAr_2^{mF})

3.1.2.1 Síntesi de 3-(bis(3-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi $\text{NaPAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$

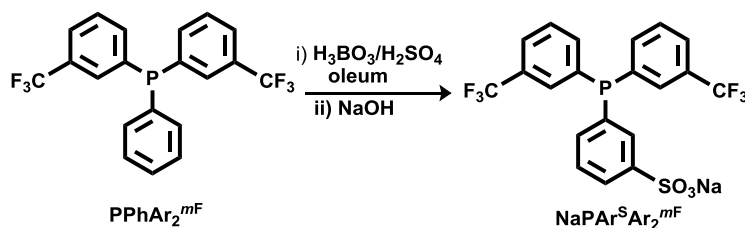


Figura 3.4.- Representació de la síntesi de $\text{NaPAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$

A la seqüència de reactivitat de les fosfines amb òleum i àcid bòric, mostrada a la Figura 3.2, el primer producte observat és el que correspon a la sulfonació de l'anell aromàtic no substituït, $\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$. Aquesta fosfina pertany a una família de fosfines sulfonades i amb grups trifluorometil, la síntesi de les quals van ser desenvolupades i patentades prèviament al grup de recerca, i que, com s'ha comentat anteriorment, es

comercialitzen actualment amb el nom de Dan2phos. No obstant, la fosfina que ocupa aquest apartat, és a dir, la que presenta els grups trifluorometil en posició *meta*, s'ha sintetitzat per primera vegada a la present tesi doctoral.

En la determinació de les condicions òptimes de síntesi d'aquesta fosfina s'han assajat diferents combinacions de les variables de reacció, emprant com a punt de partida les concentracions de triòxid de sofre i d'àcid bòric establertes per la preparació d'altres membres d'aquesta família de fosfines. Aquestes són 5 equivalents de H₃BO₃ i 70 equivalents de SO₃ d'àcid sulfúric com dissolvent. En l'experiència prèvia del grup en aquest tipus de reaccions era que quantitats més altes de SO₃ afavorien la oxidació de les fosfines i que l'augment de l'àcid bòric, tot i tenir un paper important en la reducció d'aquesta oxidació, dona lloc a reaccions de sulfonació més lentes. Les condicions assajades es mostren en la Taula 3.1.

	Optimitzacions		
	nº 1	nº 2	nº 3
Equivalents H ₃ BO ₃	5	2,5	2,5
Equivalents SO ₃	70	70	35

Taula 3.1.- Relacions estequiomètriques emprades dels reactius emprats en la optimització de síntesi de PAr^SAr₂^{mF}

El procediment emprat en aquestes reaccions és el següent. Es dissol la fosfina PPhAr₂^{mF} en una dissolució que conté l'àcid bòric dissolt en àcid sulfúric concentrat. A continuació, la mescla es refreda en un bany d'aigua i gel i s'afegeix el SO₃ en forma de òleum (65% SO₃ en H₂SO₄). El seguiment de la reacció amb el temps es va realitzar mitjançant els espectres de RMN de ³¹P{¹H}. Cada alíquota de la reacció va ser tractada amb aigua a 0°C per tal d'aturar la reacció. Posteriorment, les fosfines en la seva forma neutre, van ser extretes amb èter dietílic. Una vegada feta l'extracció, s'evapora el dissolvent per a registrar l'espectre de RMN de ³¹P del residu sòlid obtingut.

D'acord amb l'estudi comparatiu entre les diferents condicions de reacció assajades, la que dona un millor rendiment és la descrita com optimització nº 3, Taula 3.1; 2,5 equivalents de H₃BO₃, 35 equivalents de SO₃, i dues hores de reacció tal i com es pot concloure dels espectres de RMN de ³¹P de la Figura 3.5. En aquest temps de reacció la fosfina majoritària és la PAr^SAr₂^{mF}. Com és d'esperar, l'evolució del sistema de reacció tendeix cap a la formació de les fosfines mono- i dicarboxíliques PAr^SAr^{mF}Ar^{mC} i PAr^SAr₂^{mC}, a partir de la hidròlisi del grup trifluorometil, arribant a ser aquestes les fosfines majoritàries de la mescla de reacció. No obstant, les condicions emprades per la síntesi de la fosfina sulfonada PAr^SAr₂^{mF} no són les òptimes per a la síntesi de les fosfines carboxíliques, ja que els temps de reacció per obtenir aquestes com productes majoritaris de la mescla són considerablement llargs, afavorint l'oxidació de les fosfines.

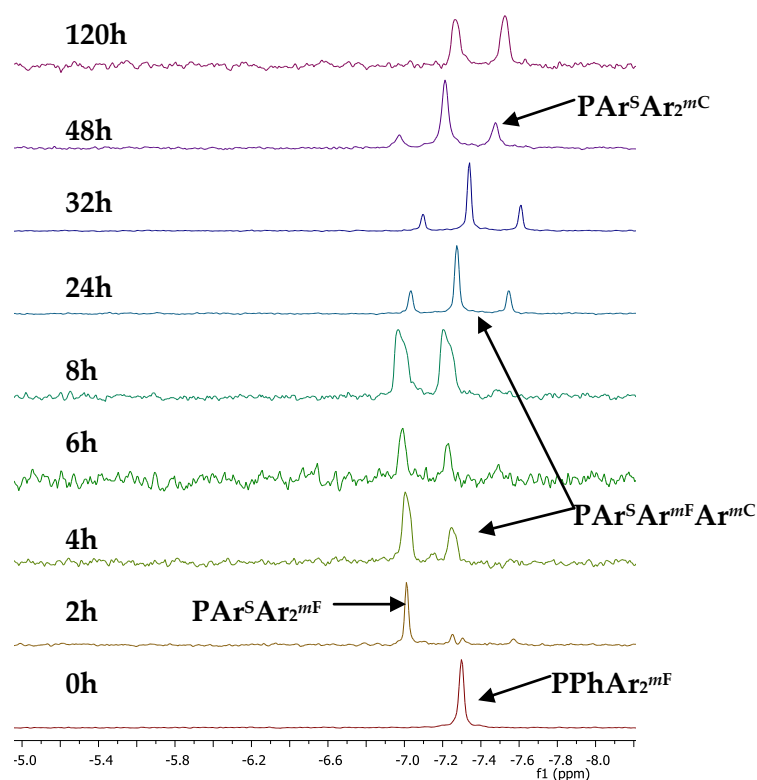


Figura 3.5.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$ (5:1) en les que es mostra l'evolució de la reacció de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{m\text{F}}$ amb 2,5 equivalents de H_3BO_3 i 35 equivalents de SO_3 .

Quan s'usen 2,5 equivalents d'àcid bòric i 35 de triòxid de sofre, a les 24 hores de reacció comença a produir-se la segona hidròlisi del grup trifluorometil. En aquest punt, encara s'observa la fosfina sulfonada amb els dos grups trifluorometil $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}$. Això mostra que, a diferència del que passa amb les reaccions d'hidròlisi del primer grup trifluorometil i la sulfonació, que són essencialment seqüencials, les reaccions d'hidròlisi dels dos grups trifluorometil no ho són. És a dir, la segona hidròlisi comença abans de la finalització de la primera. Malgrat això, com es pot observar a la Figura 3.5, a les dues hores de reacció, quan la fosfina majoritària és la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}$, hi ha la presència d'una petita quantitat de $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{m\text{F}}\text{Ar}^{m\text{C}}$. No s'ha trobat un mètode per a la separació d'aquestes dues fosfines i, per aquest motiu, el temps de reacció establert per a la síntesi de $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}$ es va disminuir a 1,5 hores evitant la hidròlisi del grup trifluorometil. En aquesta solució de compromís, el rendiment de la reacció es sacrifica per la puresa del producte, ja que l'etapa de sulfonació no s'ha completat, restant la fosfina de partida a la mescla de reacció, però la separació d'aquesta del producte de reacció de la fosfina sulfonada és relativament simple.

De la mateixa forma que amb el procediment realitzat durant el seguiment de la reacció, una vegada ha transcorregut 1,5 h de reacció, la mescla resultant s'addiciona amb molta cura sobre aigua desgasada i a 0°C . Seguidament, s'extreu la dissolució amb èter dietílic, s'evapora el dissolvent de la fase orgànica fins a sequedat i el sòlid obtingut s'analitza per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ per determinar la composició exacta de la

mescla de fosfines i òxids. En les síntesis realitzades sota les condicions descrites, s'ha obtingut, en el millor dels casos, un mínim d'un 10% d'òxid de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. La formació d'aquesta impuresa és un greu inconvenient, ja que no s'ha trobat un procediment eficaç de separació de la fosfina carboxílica del seu òxid. Acceptant que, en aquesta etapa, la formació de l'òxid de fosfina és afavorida per la elevada exotèrmia de la reacció del SO_3 amb l'aigua, es va plantejar aturar la reacció substituint l'aigua per metanol a baixa temperatura, amb un doble objectiu. D'una banda, reduir la temperatura a la que té lloc el *quenching* de la reacció per hidrolitzar el SO_3 no reaccionat. D'altra banda, formar l'èster metilsulfònic de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ amb la intenció de, posteriorment, assajar la reducció de l'òxid de fosfina per reacció amb HSiCl_3 , de manera anàloga amb el procediment descrit per Larpent.[Synth Commun 1991 21 495] Per desenvolupar aquesta estratègia es va realitzar de nou la síntesi de la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ en les condicions esmentades anteriorment, realitzant el *quenching* de la reacció amb metanol a $-95\text{ }^\circ\text{C}$. Inevitablement, aquest procediment comporta la formació de sulfat de metil per reacció del SO_3 amb metanol. Per tal d'hidrolitzar aquest compost altament tòxic, seguidament s'afegeix aigua a la mescla de reacció. A continuació es va seguir amb el procediment establert i per tant, una vegada evaporat l'èter dietílic, es va analitzar el sòlid obtingut mitjançant els espectres de RMN. Malauradament, l'espectre de RMN de ^1H no va mostrar cap senyal a la zona esperada pels èsters metílics d'àcids arilsulfònics. Per contra, s'observa un senyal a 3,8ppm corresponent a CH_3HSO_4 provinent de la hidròlisi incompleta del sulfat de dimetil. Per tant, a l'extracte obtingut amb Et_2O es va afegir $\text{HCl}(\text{aq})$ per assegurar la hidròlisi de CH_3HSO_4 i seguidament es va reextreure la fosfina amb èter dietílic, obtenint-e un residu lliure de CH_3HSO_4 . L'avantatge més important d'aquest assaig, en el que es va usar metanol per aturar la reacció, va ser una disminució en de la quantitat de la impuresa d'òxid de fosfina, respecte el procediment estàndard, que feia servir aigua en el tractament de la mescla de reacció sulfúrica. Les quantitats d'òxids observats amb el tractament amb metanol oscil·laven entre el 2 i un màxim del 7%. Per tant, encara que no s'ha pogut obtenir l'èster sulfònic, sí s'ha aconseguit una millora en el procés d'obtenció de la fosfina amb una reducció considerable en la quantitat d'òxid format. Aquests resultats permeten concloure que l'elevada proporció d'òxid de les reaccions aturades amb aigua, tal i com s'havia suposat, era deguda a l'augment de la temperatura de la mescla de reacció produïda per l'exotèrmia de la reacció del òleum amb aigua.

Per tal d'evitar la formació CH_3HSO_4 en el *quenching*, es varen assajar diferents proporcions de metanol/aigua en el tractament de la mescla sulfúrica de reacció. Es va trobar que una proporció metanol/aigua de 1:9 a una temperatura de -30°C és adient per evitar la formació una quantitat significativa d'òxid. Tot i que amb aquesta mescla no s'evita completament la formació de CH_3HSO_4 , el que comporta tractar la mescla

amb una dissolució aquosa de HCl, s'evita d'aquesta composició la presència de grans quantitats de CH_3SO_4 durant el procés d'obtenció de la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$.

La fosfina sulfonada $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ obtinguda pel procediment anterior conté la fosfina neutra de partida $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$, ja que el temps de reacció es va disminuir a 1,5 hores per tal d'evitar la presència de la fosfina carboxílica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. El procediment de purificació emprat va ser el mateix que el descrit a la tesi de D. Peral per fosfines de la mateixa família. Aquest consisteix en dissoldre la fosfina en metanol i neutralitzar el grup sulfònic amb una solució amb NaOH dissolt en metanol (ca. 0,2 M). A continuació s'evapora el metanol i es renta el residu, format per sulfat sòdic, la forma de sal sòdica de la fosfina $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ i la fosfina neutre $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$, amb ciclohexà, per tal d'extreure la fosfina neutra. Finalment, la sal sòdica de fosfina sulfonada $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ es separa del sulfat de sodi extraient-la amb metanol i evaporant l'extracte al buit.

Síntesi de 3-((3-sulfonatofenil)(3-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzoat de sodi $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$

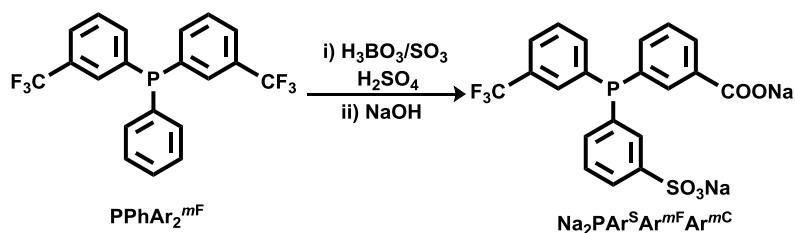


Figura 3.6.- Reacció de síntesi de la *m*-triflusuca

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, la fosfina sulfonada, carboxílica i trifluorometilada, es pot preparar usant amb les condicions de 2,5 equivalents de H_3BO_3 i 35 equivalents de SO_3 en un temps de 24 hores de reacció. En aquest punt (Figura 3.5) s'observa un x% d'aquesta fosfina, juntament amb un y% del producte sulfonat i un z% del producte dicarboxílat. No obstant, en la optimització nº 1, que fa servir 5 equivalents d'àcid bòric i 70 de triòxid de sofre, on les condicions són més forçades (Taula 3.1), la proporció de *m*- $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ arriba al seu màxim a les 6 hores de reacció, Figura 3.7. Aquestes condicions són més adients per a la síntesi d'aquesta fosfina, ja que la reducció de temps de reacció suposa menys formació d'òxid de la fosfina. Per tant, les condicions òptimes per a la síntesi de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ són usar 5 equivalents de H_3BO_3 , 70 equivalents de SO_3 en durant 6 hores de reacció.

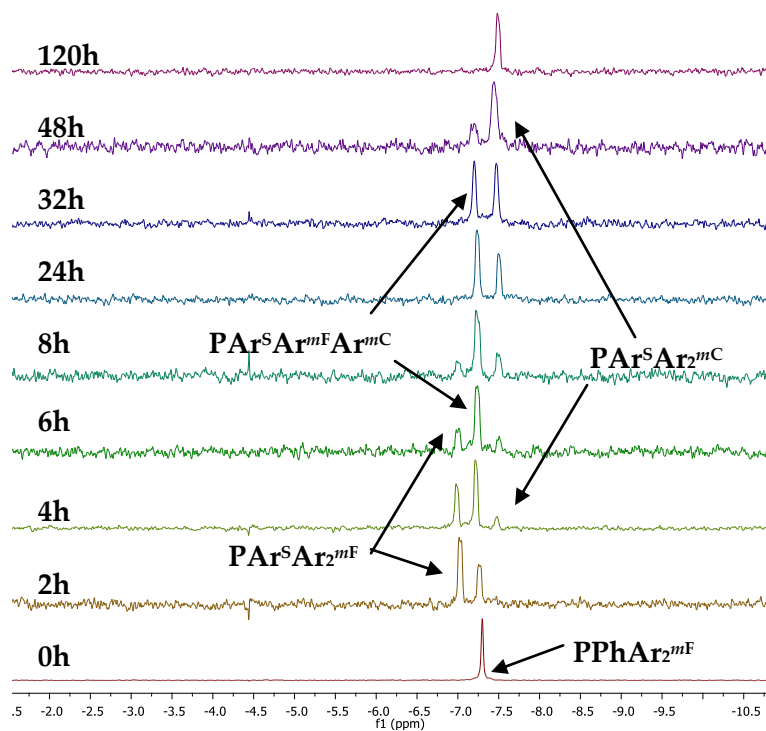


Figura 3.7.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$ (5:1) de l'evolució de la reacció de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{m\text{F}}$ amb 5 equivalents de H_3BO_3 i 70 equivalents de SO_3 .

Com es pot observar en a la Figura 3.7, en aquestes mateixes condicions de reacció, s'observa que la formació de la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{C}}$ es completa després de 120 h de reacció

El mètode emprat per a la purificació de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{m\text{F}}\text{Ar}^{m\text{C}}$ es basa en el procediment descrit per Caron. Aquest mètode consisteix en una extracció selectiva en funció del pH, usant una mescla d'aigua i un dissolvent orgànic immiscible, que conté *n*-trioctilamina. S'aconsegueix d'aquesta forma la solubilitat de les fosfines en el dissolvent orgànic en forma de sals de trioctilamoni. En augmentar gradualment el pH, afegint NaOH a la fase aquosa, les fosfines es poden extreure selectivament a aquesta fase com a sals sòdiques, a causa dels seus diferents pKa de les fosfines. Per tant, una vegada completada la reacció, la mescla sulfúrica es tracta amb metanol: H_2O (1:9) a -30°C . Les fosfines s'extreuen a continuació amb èter i s'aïlla el cru per evaporació del dissolvent. Tot seguit, el sòlid es redissol en una mescla d'aigua i toluè. En aquest moment les fosfines es troben dissoltes en la fase aquosa. Seguidament, s'acidifica la dissolució aquosa a pH 2, i s'afegeixen tres equivalents de *n*-trioctilamina, la qual cosa provoca que les sals de trioctilamoni de les fosfines passin a la fase orgànica. A continuació s'afegeix NaOH(aq) a la mescla, controlant el pH de la fase aquosa per formar la sal sòdica de la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{m\text{F}}\text{Ar}^{m\text{C}}$ i extreure-la a la fase aquosa. Per a determinar el pH adient per a la purificació d'aquesta fosfina, es va estudiar la separació selectiva a pH controlat de les fosfines i els òxids presents en la mescla de reacció. Com es veurà a continuació, els factors que determinen el pH d'extracció a la fase aquosa de cada espècie són els que caldrien esperar de la seva polaritat. És a dir,

les sals sòdiques dels òxids de fosfina s'extreuen a valors de pH més àcids que les sals de les fosfines corresponents. Anàlogament, la sal trianiònica $\text{Na}_3\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ s'extreuen a un pH més àcid que la dianiònica $\text{Na}_2\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ i aquestes a un pH més àcid que la monoaniònica $\text{NaPAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. El seguiment de les extraccions es va fer mitjançant l'anàlisi dels espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del contingut de les dues fases, a mesura que s'augmentava el pH de la dissolució aquosa. Amb els espectres obtinguts es va observar que les sals sòdiques de tots els òxids de fosfina juntament amb la sal sòdica de la $\text{Na}_3\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ és la primera que passa a la fase aquosa. Així, a pH 6,5 només resten a la fase orgànica les sals de *n*-trioctilamoni de la fosfina $\text{Na}_2\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ i de la $\text{NaPAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. Seguidament, a pH 8 la fosfina dianiònica $\text{Na}_2\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ s'extreu a la fase aquosa en forma de la sal sòdica, mentre que la fosfina $\text{NaPAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ roman a la fase orgànica en forma de sal de *n*-trioctilamoni.

Amb aquests resultats es pot concloure que el mètode d'extracció a pH controlat és eficient per obtenir la fosfina $\text{Na}_2\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$, ja que és possible separar la fosfina desitjada dels òxids i de les altres fosfines presents a la mescla de reacció. De forma resumida, el procediment de purificació consisteix en dissoldre el cru de la reacció, extret amb èter dietílic, en una mescla d'aigua i toluè. Seguidament, s'acidifica a pH 2 afegint *n*-trioctilamina. S'addiciona de forma controlada $\text{NaOH}(\text{aq})$ fins a pH 6,5. En aquest punt es descarta la fase aquosa que conté les sals sòdiques dels òxids de fosfina i la fosfina trianiònica $\text{Na}_3\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$. A continuació es torna a afegir aigua i es segueix afegint $\text{NaOH}(\text{aq})$ fins a pH 8. Aquesta vegada es descarta la fase orgànica i, un cop evaporada la fase aquosa, s'obté la fosfina $\text{Na}_2\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ pura.

3.1.2.2 Síntesi de 3,3'-((3-sulfonatofenil)fosfinadiil)dibenzoat de sodi (*m*-casuca)

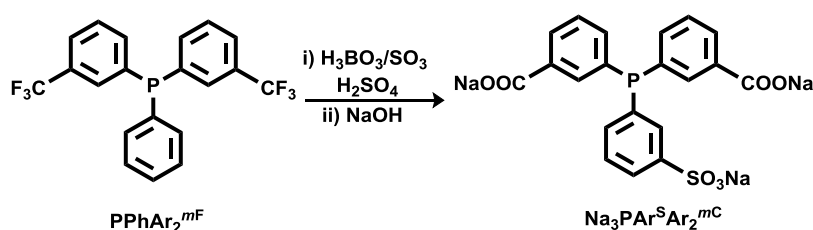


Figura 3.8.- Representació de la reacció de síntesi de *m*-casuca

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, usant les condicions de reacció optimitzades per a la síntesi de la fosfina monocarboxílica $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ es pot obtenir la fosfina dicarboxílica $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$, però el temps de reacció per produir la sulfonació i les hidròlisis dels dos grups trifluorometil és excessiu i la reacció comporta l'oxidació d'una fracció important dels productes de la reacció als corresponents òxids de fosfina. Per aquest motiu, l'estratègia inicial per preparar la $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ va ser augmentar els equivalents dels reactius. Després d'una sèrie d'optimitzacions, es va determinar que

les millors condicions per obtenir aquesta fosfina era usar 20 equivalents de H_3BO_3 , 150 equivalents de SO_3 i un temps de reacció de 72 hores aproximadament, Figura 3.9.

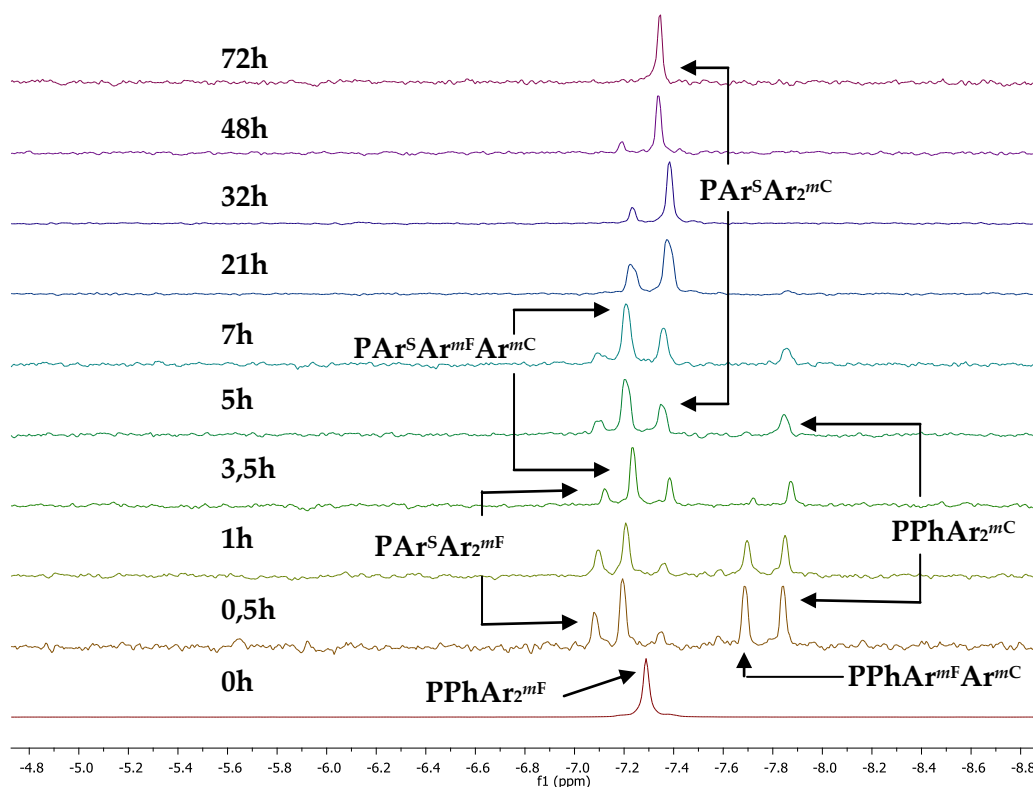


Figura 3.9.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$ (5:1) de l'evolució de la reacció de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ amb 20 equivalents de H_3BO_3 i 150 equivalents de SO_3 .

Encara que el temps de reacció és llarg, l'augment en el nombre d'equivalents d'àcid bòric fa que la fosfina estigui més protegida en front a l'oxidació, formant tan sols aproximadament un del 6% d'òxid després de 72 hores.

La Figura 3.9 mostra presència de dos noves senyals, que no havien estat observades en les condicions de reacció emprades per a la síntesi de la trifluosuccina. Aquestes corresponen a les fosfines $\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ i $\text{PPhAr}_2^{\text{mC}}$, és a dir, fosfines en les que s'ha produït la hidròlisi del grup trifluorometil per formar els àcids carboxílics abans de la sulfonació de l'anell no substituït. Tots els resultats previs a aquesta reacció, havien mostrat que la reacció de sulfonació era sempre més ràpida que la hidròlisi del grup trifluorometil, però els resultats de la Figura 3.9 revelen que, depenent de les condicions de reacció, el procés d'hidròlisi dels grups $-\text{CF}_3$ pot ser més ràpid que la sulfonació i que, per tant, la formació de la fosfina $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ es pot formar també a partir de la sulfonació de la fosfina dicarboxílica $\text{PPhAr}_2^{\text{mC}}$, Figura 3.10.

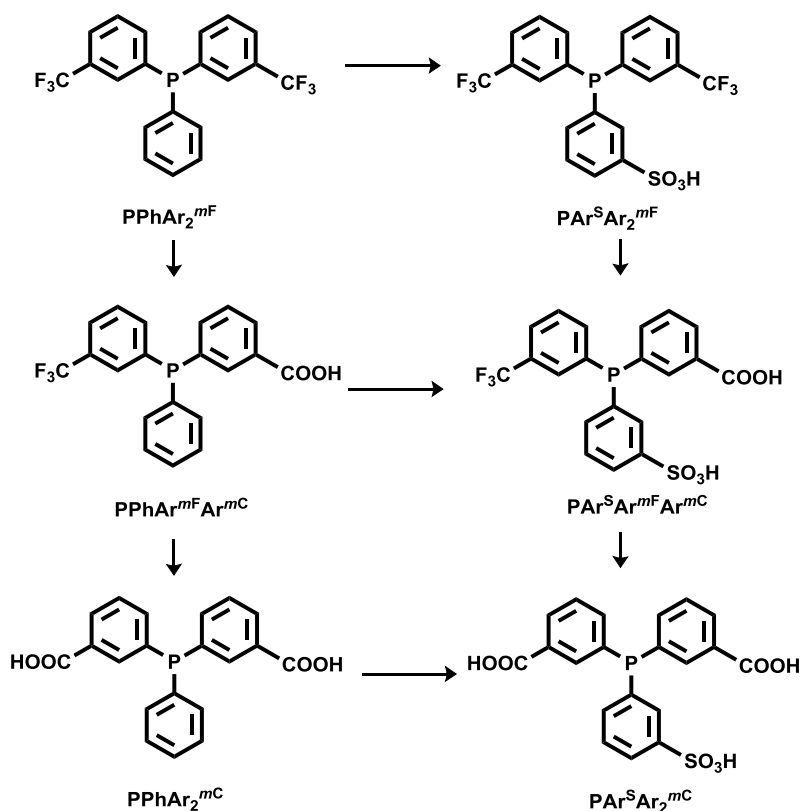


Figura 3.10.- Possibles rutes sintètiques segons els productes observats per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacció de la fosfina PPhAr_2^{mF} amb òleum i bòric

Una vegada determinades les condicions de reacció, es va tractar la reacció seguint el mateix procediment emprat en la síntesi descrites en els apartats anteriors. Es va aturar la reacció amb metanol:aigua 1:9, extraient posteriorment el cru de la reacció amb èter dietílic. En aquest punt, però, el rendiment obtingut després d'evaporar l'èter dietílic era considerablement inferior al esperat en comparació amb la síntesi de les fosfines anteriors realitzades. Es va arribar a la conclusió que com aquesta fosfina té un caràcter més polar que la resta de les fosfines obtingudes (té tres protons àcids), la seva solubilitat en èter dietílic és menor que les altres fosfines i per tant, el coeficient de repartiment eter/aigua és menys favorables que en les fosfines descrites anteriorment. Es va assajar la formació de les sals trioctilamòniques directament en la mescla metanol:aigua i així evitar la pèrdua de fosfina durant el procés d'extracció. Per tant, després de l'addició de la solució de reacció sobre la mescla de metanol:aigua 1:9 es va afegir NaOH(aq) fins a pH 2 i, a continuació, 3 equivalents de n-trioctilamina dissolts en toluè. En aquest punt, les fosfines passen a la fase orgànica degut a la formació de les sals trioctilamòniques corresponents i per tant ja es pot descartar la fase aquosa sense perdre la majoria del producte sintetitzat. El desavantatge d'aquest procés alternatiu és neutralitzar una dissolució fortament àcida com és la mescla de metanol:aigua una vegada aturada la reacció, ja que provoca una exotèrmia que afavoreix la formació d'òxids. Per tant, aquest procediment no és aconsellable per a les fosfines que són prou solubles en Et₂O.

El procediment per separar la fosfina *m*-casuca de la resta d'espècies formades durant la reacció també es basa en la extracció a pH controlat. En aquest cas, l'extracció dels òxids de les fosfines es produeix a pH 5,4, que és el pH al que passen com sals sòdiques, mentre que a la fase orgànica roman $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ i $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ en forma de sal de trioctilamoni. Seguidament l'extracció de la sal sòdica $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ a la fase aquosa es produeix a pH 6,5. L'evaporació d'aquesta dissolució permet obtenir la fosfina pura.

3.1.3 Reacció amb bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$

3.1.4 Síntesi de 4-((3-sulfonatofenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzoat de sodi (*p*-triflusuca)

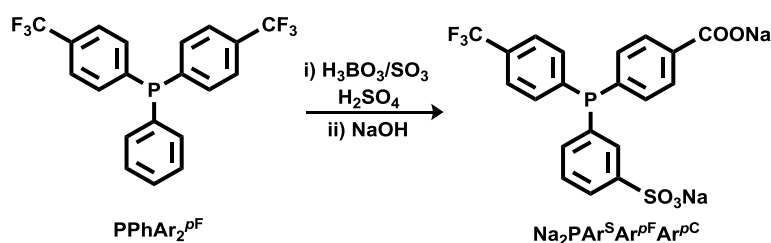


Figura 3.11.- Reacció de formació de la $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$

Com ja s'ha comentat, la *p*-triflusuca va ser la primera la primera triarilfosfina carboxilada, provinent de la hidròlisi de un grup $-\text{CF}_3$. Es va identificar accidentalment com una impuresa de la sulfonació de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$, durant la realització de la tesi de Daniel Peral. Les condicions de reacció amb les que va detectar la formació d'una petita quantitat d'aquet producte eren 5 equivalents de H_3BO_3 i 70 equivalents de SO_3 . No obstant, en aquest treball se ha establert que el temps de reacció òptim per a obtenir la màxima proporció de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$ és de 20 hores, utilitzant la mateixa proporció entre els reactius que a l'esmentada tesi, Figura 3.12.

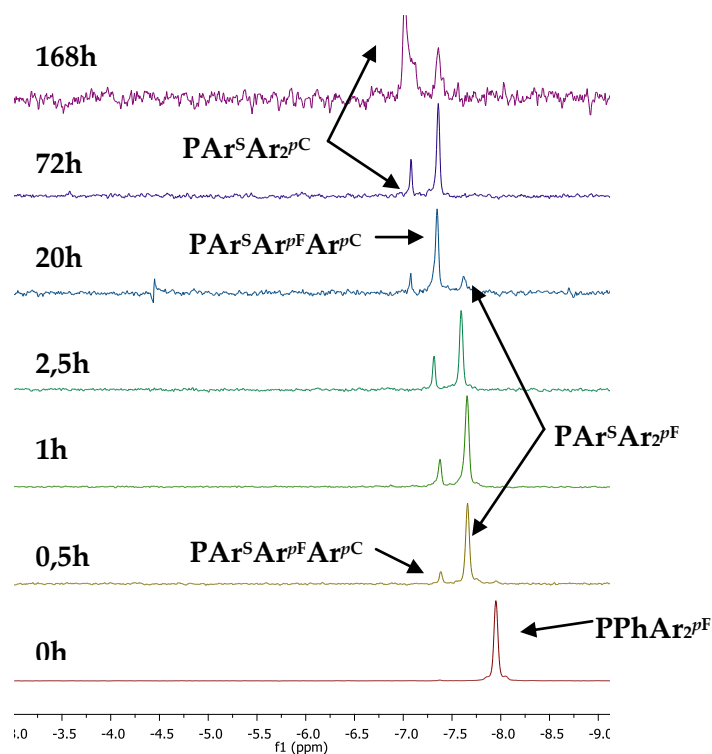


Figura 3.12.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$ (5:1) de l'evolució de la reacció de la fosfina $\text{PPhAr}_2^{p\text{F}}$ amb 5 equivalents de H_3BO_3 i 70 equivalents de SO_3 .

A diferència del que es va observar amb la fosfina $\text{PPhAr}_2^{m\text{F}}$, la fosfina sulfonada i les sulfonades carboxilades apareixen a camps més baixos que la fosfina de partida. Com es pot observar comparant la Figura 3.12 amb la Figura 3.7, el temps de reacció per a la hidròlisi de les fosfines que tenen els grups trifluorometil en posició *para* és superior que les fosfines que contenen els grups trifluorometil en posició *meta*. Així, en les mateixes condicions de reacció, l'obtenció de les fosfines quirals $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{C}}$ requereix 20 h quan els grups CF_3 estan en posició *para* i només 6 h quan estan en posició *meta*. Aquesta diferència està relacionada amb la desestabilització que

Els procediments d'obtenció i de purificació de la sal sòdica de la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{p\text{F}}\text{Ar}^{\text{C}}$ són els mateixos que els realitzats amb el seu anàleg amb els substituents en *meta*.

3.1.4.1 Síntesi de 4,4'-((3-sulfonatofenil)fosfinadiil)dibenzoat de sodi $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pC}}$

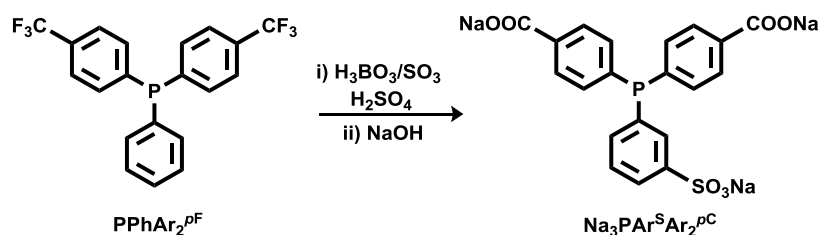


Figura 3.13.- Representació de la reacció de formació de *p*-casuca

Com es pot veure en la Figura 3.12, la diferència de velocitat de la hidròlisi del segon grup trifluorometil en posició *para* és significativament més baixa en comparació amb la primera hidròlisi, ja que a les 20 hores de reacció comença a formar-se $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pC}}$, però després de 168 hores de reacció el senyal corresponent a la fosfina dicarboxílica, tot i ser la majoritària a la mescla, no és troba en una proporció òptima per a considerar la reacció finalitzada, ja que encara existeix una quantitat significativa de $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$.

A partir de la informació recopilada es varen fer diverses optimitzacions de les condicions de síntesi on en la Taula 3.2 es mostren dues de les realitzades.

	Optimitzacions	
	n ^o 1	n ^o 2
Equivalentes H_3BO_3	25	35
Equivalentes SO_3	200	200

Taula 3.2.- Estudi condicions òptimes per a la síntesi de *p*-casuca

L'optimització n^o 2 va ser la establerta com a òptima per a la síntesi de $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pC}}$ amb el millor rendiment, ja que com es demostra en la FIGURRA, a les 96 hores de reacció és l'únic senyal en l'espectre. Per tant, les condicions de reacció són molt més dràstiques que la resta de fosfines que s'han sintetitzat en aquesta tesi i amb un temps de reacció molt elevat. Tot i així, els rendiments obtinguts de la reacció en aquestes condicions no varen superar mai el 15%, considerant la quantitat d'òxids formats. En conseqüència, aquest procediment no és adient per a la preparació d'aquesta fosfina dicarboxílica.

3.2 Catàlisi

L'objectiu d'aquest apartat és aplicar les fosfines sintetitzades en aquest treball a la hidroformilació bifàsica catalitzada per complexos rodi-fosfina. Com ja s'ha comentat anteriorment, el grup sulfonat aporta propietats hidrosolubles, el grup trifluorometil augmenta el caràcter π -acceptor de la fosfina, que en el cas de la hidroformilació habitualment comporta un augment de l'activitat del catalitzador i el grup carboxílic carboxílic aporta millor solubilitat a l'aigua. Totes aquestes propietats de les fosfines objectes d'aquest estudi les fa adients per a la seva aplicació en hidroformilació bifàsica. En aquest estudi també s'avaluarà l'estabilitat del catalitzador a través del seu reciclatge. La presència del grup trifluorometil ha d'aportar estabilitat en front a la oxidació en els processos de reciclatge, fent que siguin més resistents a les fosfines anàlogues sense grups trifluorometil. Els resultats obtinguts es van avaluar en comparació amb els resultats de la hidroformilació bifàsica utilitzant com a lligand de referència $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ (dan2phos), que és el que va proporcionar millor resultats en una sèrie de triarilfosfines sulfonades amb substituents trifluorometil.

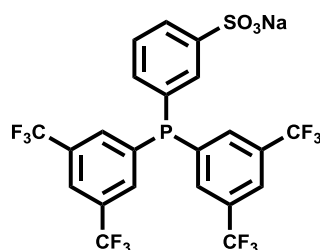


Figura 3.14.- Representació estructural de la $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ (dan2phos)

L'acetat de vinil és el substrat escollit per a la realització d'aquest estudi comparatiu dels lligands sintetitzats en aquest treball. S'ha escollit aquest substrat a causa de la seva lleugera solubilitat en la fase aquosa que facilita la reacció de hidroformilació.

Els productes que s'obtenen a través de la hidroformilació de l'acetat de vinil són el 2-acetoxipropanal i el 3-acetoxipropanal. Aquests no són, però, els únics productes, s'obté també el producte derivat de la hidrogenació tant del substrat com dels productes, Figura 3.15.

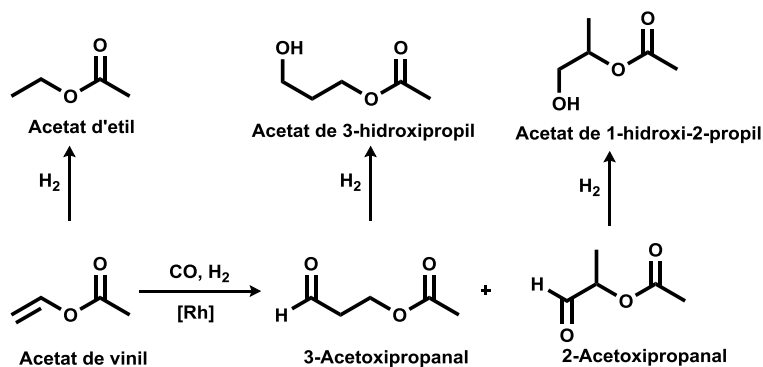


Figura 3.15.- Reacció de hidroformilació i possibles reaccions paral·leles de hidrogenació

El interès dels productes que s'obtenen de la hidroformilació, com en el cas de l'acetat de vinil,[1]–[3] és degut a la seva bifuncionalitat, que pot ser d'interès en la fabricació de intermedis sintètics. Respecte els productes de la hidroformilació de l'acetat de vinil, es particularment atractiu el 3-acetoxipropanal que es pot derivar al 1,3-propanodiol, que s'utilitza en la indústria de polímers.

3.2.1 Hidroformilació de l'acetat de vinil

Totes les reaccions catalítiques descrites a continuació s'han dut a terme en un reactor autoclau Parr dotat d'agitació mecànica per a afavorir la transferència de fase i equipat amb un transductor de pressió que està connectat al reservori de la línia de gasos, el qual permet mantenir la pressió constant mitjançant el manoreductor. La cromatografia de gasos és la tècnica que s'ha utilitzat per a determinar la conversió i la selectivitat de les catàlisi. La velocitat de la reacció, com és la velocitat de la reacció, s'ha determinat a partir de la caiguda de pressió del reservori durant l'evolució de la reacció. Aquestes pressions s'han anat emmagatzemant a l'ordinador gràcies al transductor de pressió al qual està connectat.

Les condicions emprades per a la realització d'aquestes catàlisi bifàsiques, són les estàndard emprades al grup de recerca per assajar fosfines bifàsiques.[4]

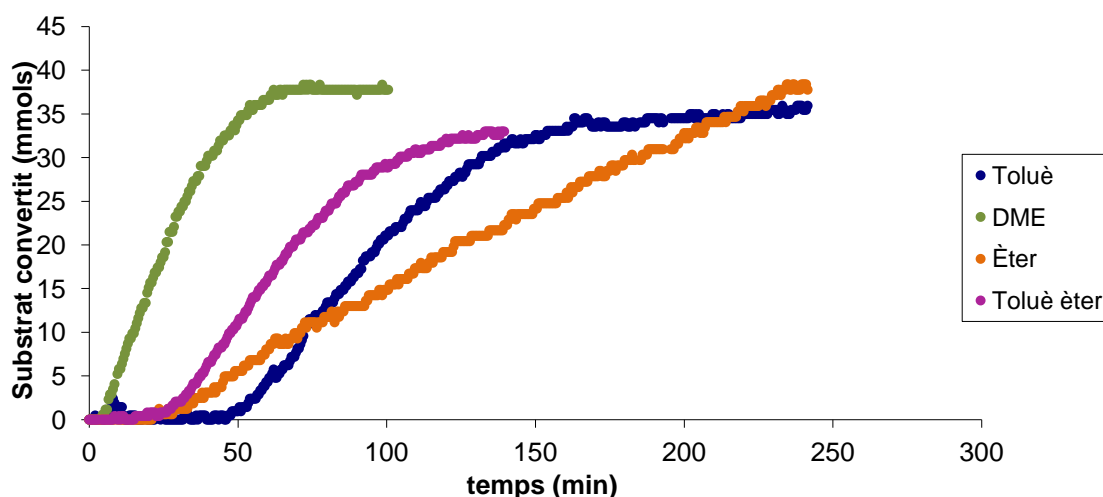
En primer lloc es prepara el catalitzador *in situ* fent reacciona en aigua del precursor catalític $[Rh(acac)(CO)_2]$ amb la fosfina objecte d'estudi. El co-solvent emprat va ser toluè. La finalització de la reacció es detecta perquè la pressió del reservori roman constant. Una vegada finalitzada la reacció, el reactor es deixa refredar i a la solució de la reacció es fan extraccions amb èter dietílic, per separar els reactius de partida i els productes obtinguts del catalitzador que es manté dissolt en la fase aquosa (Rh i fosfines) la qual es torna a utilitzar si es vol realitzar el reciclatge del catalitzador. La raó d'emprar èter dietílic, és que a diferència del toluè, no es produeixen emulsions entre la fase aquosa i la fase orgànica durant l'extracció dels productes i a més, la separació de fases és suficient bona ja que no es formen microgotes d'aigua disperses en la fase orgànica que empitjora els resultats dels reciclatges per la pèrdua de catalitzador durant el procés d'extracció. Com totes les extraccions es fan amb el reactor tancat, s'ha de tenir present que si es vol realitzar un reciclatge, s'ha de fer una última extracció amb toluè per a tenir les mateixes condicions inicials de la primera catàlisi.

En aquesta tesi es va voler trobar una alternativa al toluè degut a la dificultat de separació amb la fase aquosa. Primerament, es van realitzar diverses hidroformilacions utilitzant com a lligands de referència en aquest estudi, la família de fosfines dan_2phos . Les condicions de catàlisi són les mateixes que les emprades en la tesi de Daniel Peral amb el simple canvi de dissolvent. Els resultat més rellevants es mostren en la Taula 3.3 i Gràfica 3.1.

Dissolvent orgànic	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF a1 50% (min ⁻¹)
Toluè ^b	4	85	73	97,5	12,4
DME ^b	2	87	94	94	45,6
Èter ^b	4	87	87	99	9,4
Toluè/èter ^c	2	76	85	96	17,2

^acondicions de reacció: $1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol [Rh(acac)(CO)₂], $22,2 \cdot 10^{-2}$ mmol (13 eq.) PAr^SAr₂^{3,5F}, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H₂, 80°C, 5 mL H₂O. ^b3 mL de dissolvent orgànic. ^c3 mL toluè i 2 mL d'èter.

Taula 3.3.- Resultats de la hidroformilació bifàsica de l'acetat de vinil realitzades amb diferents dissolvents orgànics.^a



Gràfica 3.1.- Evolució dels mmols de substrat convertits respecte el temps en la hidroformilació bifàsica d'acetat de vinil, usant aigua i diferents dissolvents orgànics. Les condicions de reacció són les descrites en la Taula 3.3

A la Gràfica 3.1 es pot observar que el dissolvent que dona millor resultats és el DME degut a la miscibilitat que té amb l'aigua, per tant, sembla una bona alternativa però la hidroformilació que s'esdevé és homogènia i per tant, està descartat entre les opcions a escollir. Però aquesta prova serveix per a observar de forma qualitativa fins a quin punt la transferència de fase repercuteix en els resultats de les hidroformilacions emprades. La segona opció com alternativa podria ser la mescla de dissolvents orgànics toluè/èter però d'acord amb les experiències que s'han tingut en el grup de recerca, en el procés d'extracció hi han emulsions que dificulta la separació de les fases de la reacció provocant una pèrdua del catalitzador. Finalment es va decidir emprar com alternativa l'èter dietílic com a dissolvent orgànic ja que l'evolució de la reacció sembla més lenta que amb la resta de dissolvents, s'acaba arribant a valors de conversió més elevats que en altres dissolvents.

Una vegada determinades les condicions de reacció es va procedir a la realització de la hidroformilació de la dan2phos per a obtenir els resultats que s'empraran com a referència. A mode comparatiu, també es va realitzar la hidroformilació de la m-dan2phos, que es la fosfina de la família dan2phos que s'ha sintetitzat en aquest treball. També s'ha volgut comparar els valors d'aquestes dues fosfines de la família dan2phos, amb les fosfines comercials sulfonades: 3-(difenilfosfanil)benzenesulfonat sòdic (TPPMS), 3,3'-(fenilfosfanediil)dibenzenesulfonat sòdic (TPPDS) i 3,3'-((4-sulfonatofenil)fosfanediil)dibenzenesulfonat sòdic (TPPTS). Tal i com s'ha parlat en apartats anteriors, són emprades per a processos industrials Figura 3.16. Els resultats obtinguts es troben en la Taula 3.4 i la Gràfica 3.1.

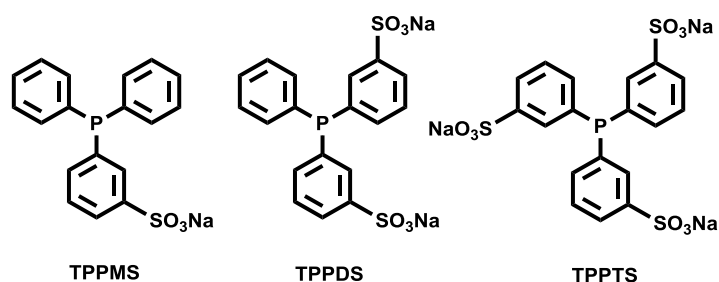
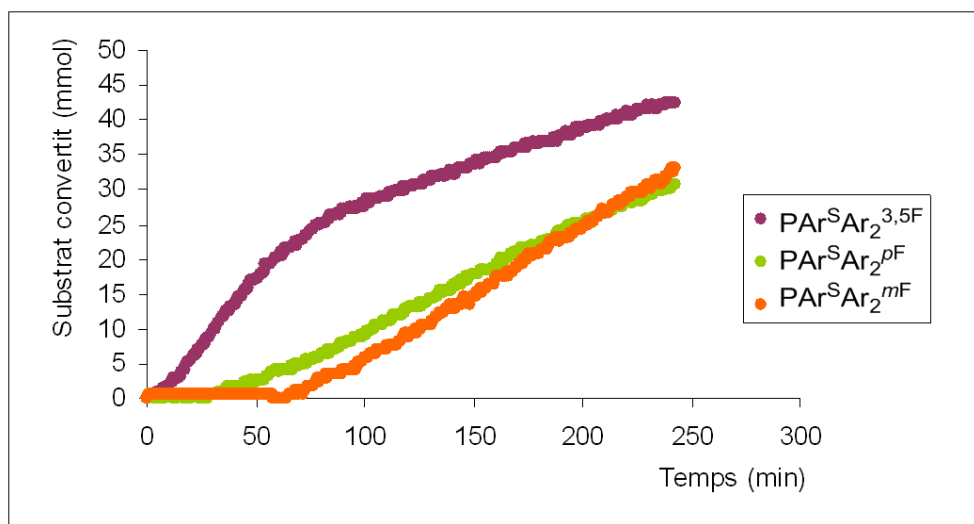


Figura 3.16.- Estructura de les fosfines sulfonades comercials

Primer reciclatge	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min ⁻¹)
NaPAr ^S Ar ₂ ^{3,5F}	4	98	86	98	18,7
NaPAr ^S Ar ₂ ^{pF}	6	94	70	100	7,0
NaPAr ^S Ar ₂ ^{mF}	6	99	73	99	6,9
TPPMS	5	-	-	-	-
TPPDS	4	2	100	100	-
TPPTS	8	46	75	100	2,5 ^b

^acondicions de reacció: 1,71·10⁻² mmol [Rh(acac)(CO)₂], 34,2·10⁻² mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H₂, 80°C, 5 mL H₂O, 4 mL d'èter. ^bTOF al 40% de substrat convertit.

Taula 3.4.- Resultats de la hidroformilació bifàsica (Et₂O/H₂O) de l'acetat de vinil amb diferents fosfines sulfonades



Gràfica 3.2.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps, de la reacció de hidroformilació d'acetat de vinil en la primera utilització del catalitzador amb les fosfines sulfonades i trifluorometilades sintetitzades en el grup de recerca. Les condicions de reacció són les de la Taula 3.4

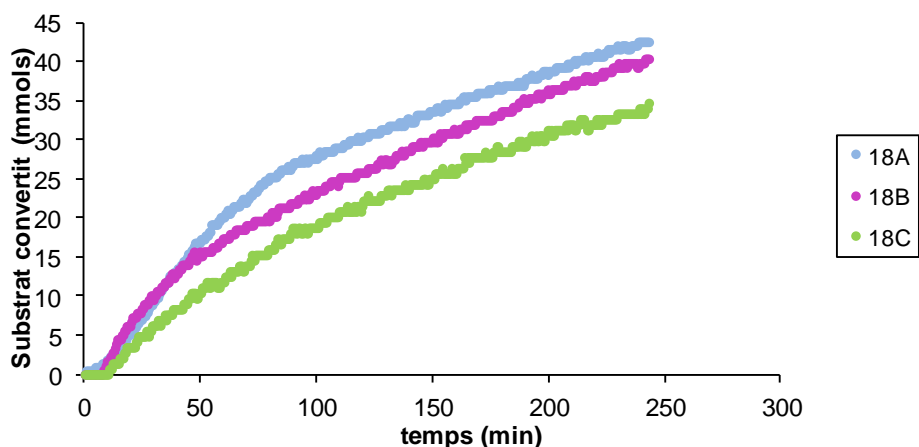
Amb els valors resumits en la Taula 3.4 es pot observar sense dubtes l'afavoriment de la reacció que atorga els grups trifluorometil en la estructura de la fosfina. Encara que la TPPTS és la que dona millors resultats de totes les fosfines només sulfonades, els resultats són significativament pitjors als obtinguts amb fosfines que contenen grups trifluorometil. En el cas de la fosfina que conté més grups trifluorometil s'observa que el TOF al 50% és més del doble comparat amb les fosfines que contenen dos grups trifluorometil. D'acord amb els resultats de la Taula 3.4 també es pot concloure que tant la *p*-dan2phos com la *m*-dan2phos donen resultats molt semblants per tant, la posició *para* o *meta* no és afecta a la velocitat de la reacció.

El següent pas va ser realitzar el reciclatge tant de la dan2phos com de la *m*-dan2phos. En el cas de la dan2phos es pot observar en la Taula 3.5 i en la Gràfica 3.3 que la velocitat entre els tres reciclatges disminueix després de cada reciclatge això ens indica que durant tot el procediment dels reciclatges, és possible que es produeixi l'oxidació de la fosfina provocant una disminució dels equivalents de fosfina útils en el sistema de reacció.

Reacció	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min ⁻¹)
18A	4	98	86	98	19,2
18B	4	93	88	99	14,3
18C	4	80	90	99	11,1

^acondicions de reacció: 1,71·10⁻² mmol [Rh(acac)(CO)₂], 34,2·10⁻² mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H₂, 80°C, 5 mL H₂O, 4 mL d'èter.

Taula 3.5.- Resultats de tres experiments consecutius de la hidroformilació de l'acetat de vinil amb el mateix catalitzador Rh i la fosfina NaPAr^SAr₂^{3,5F} reciclat, usant èter com a dissolvent orgànic.^a



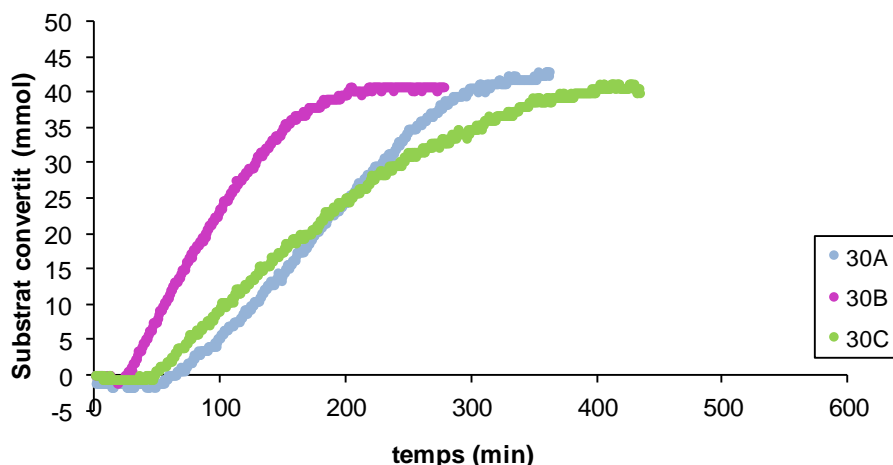
Gràfica 3.3.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps dels reciclatges del catalitzador, utilitzant la fosfina NaPAr^SAr₂^{3,5F} amb les condicions de reacció de la Taula 3.5

Respecte al reciclatge de la fosfina *m*-dan2phos, es pot observar en la Taula 3.6 i en la Gràfica 3.1 una anomalia en els valors del TOF al 50%. En la segona reacció amb la reutilització de la fase aquosa on està retingut el catalitzador, s'observa que el TOF al 50% és més del doble de la primera reacció feta. Aquest fet és degut a la dissolució de productes de la reacció a la fase aquosa el qual afavoreix la transferència de fase en els reciclatges posteriors. Però es pot veure en l'últim reciclatge com el valor del TOF al 50% torna a pràcticament al mateix valor que en la primera reacció. Això ens pot indicar que durant l'extracció dels productes després de la segona catàlisi, s'ha netejat millor la fase aquosa tornant als valors inicials.

Reacció	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min ⁻¹)
30A	6	99	73	99	6,9
30B	5	94	78	99	13,6
30C	6	95	82	100	7,1

^acondicions de reacció: $1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol [Rh(acac)(CO)₂], $34,2 \cdot 10^{-2}$ mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H₂, 80°C, 5 mL H₂O, 4 mL d'èter.

Taula 3.6.- Resultats de tres experiments consecutius de la hidroformilació de l'acetat de vinil amb el mateix catalitzador Rh i la fosfina NaPAr^SAr₂^{mF} reciclat, usant èter com a dissolvent orgànic.^a



Gràfica 3.4.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps dels reciclatges del catalitzador, utilitzant la fosfina $\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ amb les condicions de reacció de la Taula 3.6

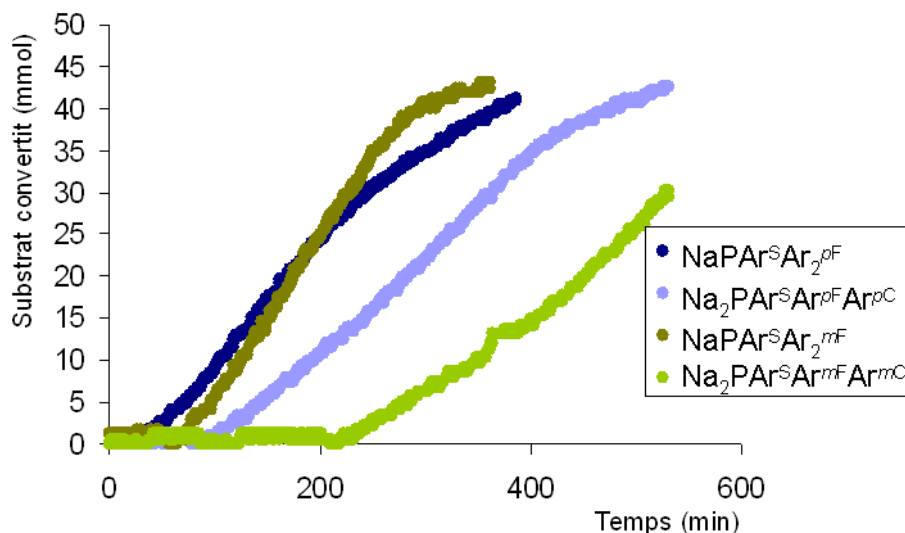
3.2.2 Hidroformilació bifàsica aplicada amb les fosfines $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{C}}$ i $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$

En aquest apartat s'ha realitzat la hidroformilació de l'acetat de vinil utilitzant com a lligands del catalitzador de Rh les fosfines sintetitzades durant aquesta tesi. Les condicions catalítiques seran les mateixes que les emprades amb les fosfines de la família $\text{dan}2\text{phos}$ amb l'objectiu de poder comparar els comportament de les fosfines de les diferents famílies. En la Taula 3.7 i Gràfica 3.1 es mostra els resultats obtinguts. Com es pot observar, les fosfines $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{C}}$ són actives a la hidroformilació però el TOF al 50% de conversió del substrat és inferior en comparació amb la fosfina de la família $\text{dan}2\text{phos}$ corresponent. Pel que va a la fosfina $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ es pot observar que no és activa a la hidroformilació degut a la inexistència de grups trifluorometil en la seva estructura, de igual forma que succeeix amb les fosfines TPPMS i TPPDS.

Fosfina	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min^{-1})
$\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pF}}$	6	94	70	100	7,0
$\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$	6	98	60	100	4,3
$\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	6	99	73	99	6,9
$\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$	9	72	70	100	2,7
$\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$	6	0	-	-	-

^acondicions de reacció: $1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, $34,2 \cdot 10^{-2}$ mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H_2 , 80°C , 5 mL H_2O , 4 mL d'èter.

Taula 3.7.- Comparació resultats de hidroformilació amb les diferents famílies de fosfines



Gràfica 3.5.- Comparació gràfica dels paràmetres obtinguts de la hidroformilació bifàsica utilitzant com a catalitzadors els diferents tipus de famílies de fosfines. Les condicions de reacció es mostren en la Taula 3.7

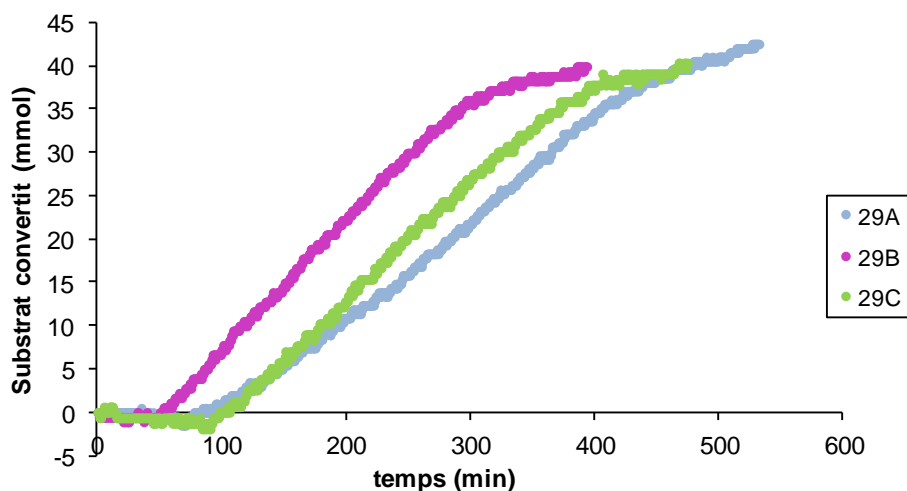
De la mateixa forma que amb la *m*-dan2phos, per a avaluar l'estabilitat d'aquests catalitzadors es van realitzar els reciclatges del catalitzador amb les fosfines que s'han sintetitzat en aquesta tesi.

Els resultats obtinguts dels reciclatges del catalitzadors utilitzant la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$ com a lligand es mostren en la Taula 3.8 i en la Gràfica 3.6. Com es pot observar en els resultats, el TOF al 50% augmenta en la segona reacció però, igual que amb la *m*-dan2phos, torna a disminuir fins a un valor molt proper al de la primera reacció. Tal i com s'ha comentat abans, aquest fet és degut a la dissolució dels productes de la reacció en la fase aquosa del catalitzador, facilitant la transferència de fase. Sembla que aquesta fosfina és bastant estable ja que la conversió i les selectivitats són constants durant els reciclatges inclús s'observa una millora respecte a la disminució de la hidrogenació en la última reacció. Cal destacar que el comportament de la $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$ és semblant a la *p*-dan2phos, Gràfica 3.5, tot i que la en la seva estructura hi ha un grup trifluorometil menys.

Reacció	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min^{-1})
29A	6	98	60	100	4,3
29B	6	92	67	100	7
29C	6	93	72	100	4,9

^acondicions de reacció: $1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, $34,2 \cdot 10^{-2}$ mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H_2 , 80°C , 5 mL H_2O , 4 mL d'èter.

Taula 3.8.- Resultats de tres experiments consecutius de la hidroformilació de l'acetat de vinil reutilitzant la dissolució on està dissolt el catalitzador de Rh amb la $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$



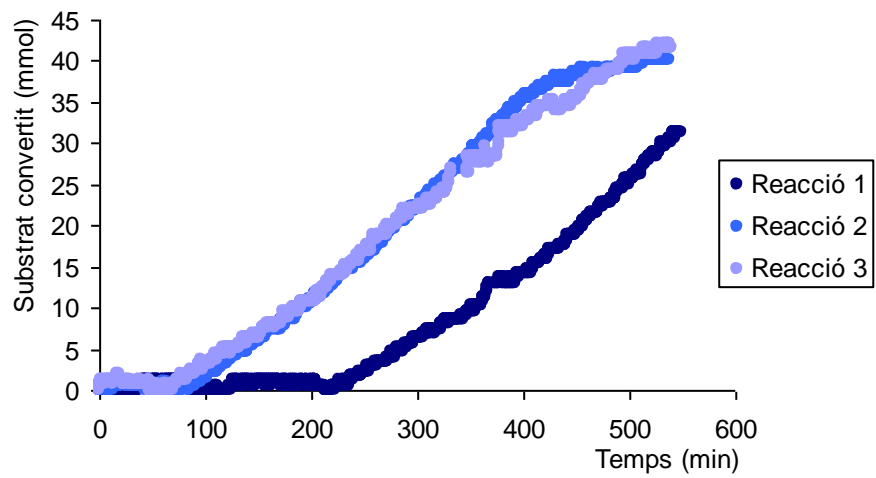
Gràfica 3.6.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps dels reciclatges del catalitzador, utilitzant la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$ amb les condicions de reacció de la Taula 3.8

De la mateixa forma es va realitzar el reciclatge de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ per a determinar el seu comportament en front a la hidroformilació bifàsica. Els valors obtinguts estan reportats i representats en la Taula 3.9 i en la Gràfica 3.7. Dels resultats obtinguts dels reciclatges es pot concloure que la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ és estable en front aquest procediment, ja que dona valors de selectivitat i de conversió constant en els diferents reciclatges. Com ja s'havia vist prèviament en la Gràfica 3.5, la primera hidroformilació de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ va necessitar molt temps de digestió per a la formació del catalitzador, el qual és un fet anòmal comparant amb la resta de valors que hi ha en la Gràfica 3.5. Però aquest temps de digestió també és molt elevat en els següents reciclatges en comparació amb els valors obtinguts de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$. Aquests resultats ens indica que existeix una diferència en l'inici de la reacció segons la posició que tinguin els grups trifluorometil i el grup carboxilat que pot ser que sigui degut a algun impediment estèric que provoqui els grups en posició *meta*.

Reacció	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)	TOF al 50% (min^{-1})
1	9	72	70	100	2,7
2	9	93	64	100	4,3
3	9	97	70	100	4,3

^acondicions de reacció: $1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, $34,2 \cdot 10^{-2}$ mmol (20 eq.) de fosfina, 43 mmol d'acetat de vinil (2500 eq.), 30 bar de pressió CO/H_2 , 80°C , 5 mL H_2O , 4 mL d'èter.

Taula 3.9.- Resultats de tres experiments consecutius de la hidroformilació de l'acetat de vinil amb la mateixa dissolució aquosa on hi ha el catalitzador Rh i la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$, usant èter com a dissolvent orgànic.^a



Gràfica 3.7.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps dels reciclatges del catalitzador, utilitzant la fòsina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{SAr}^{\text{mFAr}^{\text{mC}}}$ amb les condicions de reacció de la Taula 3.9.

4 Resum i conclusions

Pel que fa a la síntesi de les fosfines, s'ha ampliat la família dan2phos amb la obtenció de la *m*-dan2phos ($\text{NaPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$). A més, s'ha sintetitzat les fosfines amb tres grups funcionals diferents: $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$, $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{pC}}$ millorant el procés d'obtenció. Finalment, respecte a la síntesi de $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{C}}$ s'ha desenvolupat el seu procediment de síntesi, però l'obtenció de l'obtenció de $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pC}}$ és gairebé inviable amb aquest procediment degut al temps llarg de reacció i les condicions agressives dels reactius H_3BO_3 i SO_3 els quals afavoreixen la formació d'òxid obtenint un rendiment que no és acceptable. Durant les optimitzacions de les condicions de síntesi de $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ es a observar que segons de les condicions de reacció i de la fosfina emprada, és possible realitzar la hidròlisi del grup trifluorometil abans que la sulfonació de l'anell no substituït. Aquest efecte no s'ha observat en les condicions emprades per a la síntesi de les fosfines amb grups funcionals en posició *para* degut a que en aquesta posició la hidròlisi del grup trifluorometil és més lenta.

Les fosfines sintetitzades juntament amb les fosfines dan2phos i *m*-dan2phos ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$) es van utilitzar com a lligands per a la hidroformilació bifàsica de l'acetat de vinil. Tal i com ja s'havia observat anteriorment en el grup, la velocitat de reacció és major a més grups trifluorometil en la estructura de la fosfina. Per aquest motiu, la fosfina dan2phos va ser la que millor resultats es van aconseguir. Per l'altra banda, les fosfines sense grups trifluorometil formen catalitzadors que no són actius a la hidroformilació de igual forma que passa amb les fosfines comercials TPPMS i TPPDS.

5 Part experimental

5.1 Instrumentació

5.1.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear

Els anàlisis de ressonància magnètica nuclear s'han dut a terme al Servei de RMN de la UAB. Els espectròmetres que s'han utilitzat han estat un *Bruker AC-250* i un *Bruker Avance II 400*.

Els espectres de RMN de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ s'han calibrat mitjançant la senyal del dissolvent deuterat com a referència segons la bibliografia.[1] Els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ s'han referenciat utilitzant una dissolució d'àcid fosfòric al 85% (0 ppm) com a referència externa. La calibració dels espectres de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, s'ha realitzat amb una dissolució 0,7 mM de NH_4PF_6 en H_2O amb senyal en forma de doblet, centrat a -71,16 ppm ($J_{\text{PF}} = 708,8$ Hz). Aquesta senyal ha estat prèviament calibrada, respecte a la senyal a -113,15 ppm del fluorobenzè.

5.1.2 Microanàlisi Elemental

Els anàlisis elementals s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Químic de la UAB mitjançant un Flash EA 2000 CHNS, Thermo Fisher Scientific.

5.1.3 Espectrometria de Masses d'alta resolució

Els anàlisis d'Espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS) s'han efectuat al Servei d'Anàlisi Químic de la UAB mitjançant un microTOF de Bruker amb una font electrospray (ESI) Apolo II.

5.1.4 Cromatografia de gasos

Per a la determinació de les conversions i selectivitats de les hidroformilacions s'ha utilitzat un cromatògraf de gasos Hewlett Packard HP5890 equipat amb un detector d'ionització de flama (FID) i una columna HP5 de Hewlett Packard de 30m de longitud, 0,32 mm de diàmetre intern i 0,25 μm de gruix de pel·lícula. La fase estacionària està formada per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

5.1.5 Espectrometria de masses

En algunes hidroformilacions s'ha emprat la tècnica de espectrometria de masses per a identificar els compostos formats durant les catàlisis. Per a realitzar aquesta identificació s'ha utilitzat un cromatògraf de gasos G1800A de Hewlett Packard equipat amb un detector d'ionització per impacte electrònic i una columna HP DB-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0,25 mm de diàmetre intern i 0,25 μm de gruix de pel·lícula. La fase estacionària està formada per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

5.2 Manipulació dels dissolvents

Tots els dissolvents emprats s'han desoxigenat bombollejant nitrogen gas durant 20 minuts abans del seu ús. En el cas concret de la síntesi de fosfines neutres, l'èter dietílic es sotmet a un preassecat durant un mes amb sodi metàl·lic i es destil·la abans del seu ús sobre sodi laminat i benzofenona.

5.3 Síntesis de les fosfines

Les síntesis de totes les fosfines descrites en aquest treball s'han realitzat sota atmosfera de nitrogen.

5.3.1 Bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina (PPhAr₂^{PF})

A 4,58g de Mg (0,19 mol) s'afegeixen 130 mL d'èter dietílic sec. Seguidament es dissolen 17,7 mL *p*-trifluorometilbromobenzè (0,13 mol) en 40 mL d'èter dietílic i s'afegeix lentament a la suspensió de Mg. Es deixa la reacció a reflux durant 3 hores i posteriorment, sota atmosfera inert es filtra mitjançant una cànula per retirar l'excés de Mg. La dissolució filtrada es refreda en un bany de gel i s'afegeixen 8,5 mL diclorofenilfosfina (62,7 mmol) en 25 mL d'èter dietílic. Una vegada s'ha completat l'addició, la mescla de reacció es deixa en reflux durant 2 hores. A continuació es refreda de nou la solució de la reacció amb un bany d'aigua més gel, per addicionar lentament 200 ml HCl(aq) 10% sense que la reacció s'escalfi. En aquest moment es formen dues fases, que es separen mitjançant un embut de decantació. A la fase aquosa es fan diverses extraccions amb èter dietílic (3x40 ml) i s'ajunten totes les fases d'èter dietílic. A continuació s'afegeix MgSO₄ anhidre per treure assecar el dissolvent orgànic les restes d'aigua que poden haver en la fase orgànica. Seguidament es separa la sal de la fase orgànica a través d'una filtració per cànula i posteriorment s'evapora el dissolvent. El següent pas és la purificació de la fosfina neutra que consta en la utilització de la cromatografia en columna utilitzant diclorometà:hexà (9:1) com a fase mòbil i com a fase estacionaria s'utilitza sílica. S'obté un oli de color taronja. S'obtenen 16,4 g bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina). (66% de rendiment).

RMN

³¹P{¹H} RMN (145,78 MHz, CDCl₃, δ en ppm): -5.17 (s).

¹H RMN (400,13 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 7,60 (bd, 4H, H_{C3} {C₆H₄CF₃}, ³J_{HH}=8,0 Hz); 7,43 – 7,36 (m, 7H, H_{C2} {C₆H₄CF₃} - H_{C3} {C₆H₅} - H_{C4} {C₆H₅}); 7,35 – 7,30 (m, 2H, H_{C2} {C₆H₅}).

¹³C{¹H} RMN (90,55 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 141,74 (d, C₁{C₆H₄CF₃}, ¹J_{CP}=14,5 Hz); 135,03 (d, C₁{C₆H₅}, ¹J_{CP}=10,3 Hz); 134,24 (d, C₂{C₆H₅}, ²J_{CP}=20,5 Hz); 133,94 (d, C₂{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=19,6 Hz); 131,20 (q, C₄{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=32,5 Hz); 129,89 (s, C₄{C₆H₅}); 129,16 (d, C₃{C₆H₅}, ³J_{CP}=7,6 Hz); 125,53 (dq, C₃{C₆H₄CF₃}, ³J_{CP}=6,8 Hz - ³J_{CF}=3,7 Hz); 124,10 (q, C{CF₃}, ¹J_{CF}=272,2 Hz).

¹⁹F{¹H} RMN (235,39 MHz, CDCl₃, δ en ppm): -60,69 (s).

5.3.2 Bis(*m*-trifluorometilfenil)fenilfosfina (PPhAr^{mF})

En un baló schlenk es pesa 4,58 g Mg(0,19 mol) on s'afegeix 130 ml d'èter dietílic sec. Seguidament s'afegeix de forma controlada una dissolució de 17,7 ml *p*-trifluorometilbromobenzé (0.13 mol) els quals estan dissolts en 40 ml d'èter dietílic. Una vegada l'addició ha sigut completa, es deixa en reflux durant 3 hores per a després filtrar el Mg en excés a través d'una cànula. El filtrat es posar en un bany d'aigua i gel per a refredar la dissolució per evitar qualsevol descontrol que pugui haver al afegir la dissolució de 8,5 ml de diclorofenilfosfina (62.7 mmol) que es troben dissolts en 25 ml d'èter dietílic. Una vegada s'ha afegit tota la dissolució del cloroderivat de la fosfina, la reacció es sotmet a reflux durant 2 hores. Seguidament es refreda el sistema i s'afegeix 200 ml HCl al 10%. Les dues fases que es formen degut a l'addició de la dissolució aquosa de HCl, es separen a través d'un embut de decantació i a la fase aquosa es fan extraccions amb èter dietílic (3x40 ml) per recuperar la fosfina que pugui haver dissolta en la fase aquosa. Seguidament s'ajunten totes les fases d'èter etílic i s'evapora el dissolvent. La purificació es realitza en cromatografia en columna utilitzant com a fase mòbil diclorometà:hexà (9:1) i silica com fase estacionaria. La fosfina resultant és un oli de color taronja i s'ha obtingut 19,7 g de PPhAr^{mF}. (79% rendiment)

RMN

³¹P{¹H} RMN (161,98 MHz, CDCl₃, δ en ppm): -4.76 (s).

¹H RMN (400,13 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 7,64 (m, 4H, H_{C4} {C₆H₄CF₃} - H_{C2} {C₆H₄CF₃}); 7,48 (m, 4H, H_{C5} {C₆H₄CF₃} - H_{C6} {C₆H₄CF₃}); 7,42 (m, 3H, H_{C6} {C₆H₅} - H_{C7} {C₆H₅}); 7,35 (m, 2H, H_{C5} {C₆H₅}).

¹³C{¹H} RMN (100,61 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 138,35 (d, C₁{C₆H₄CF₃}, ¹J_{CP}=13,8 Hz); 136,85 (d, C₆{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=16,4 Hz); 135,14 (d, C₁{C₆H₅}, ¹J_{CP}=10,6 Hz); 134,00 (d, C₂{C₆H₅}, ²J_{CP}=20,9 Hz); 131,25 (qd, C₃{C₆H₄CF₃}, ²J_{CF}=32,4 Hz - ³J_{CP}=8,0 Hz); 130,37 (dq, C₂{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=23,9 Hz - ³J_{CF}=4,0 Hz); 129,83 (s, C₂{C₆H₅}); 129,26 (d, C₃{C₆H₅}, ³J_{CP}=5,8 Hz); 129,16 (d, C₅{C₆H₄CF₃}, ³J_{CP}=7,5 Hz); 126,04 (q, C₄{C₆H₄CF₃}, ³J_{CF}=3,5 Hz); 124,06 (q, C{CF₃}, ¹J_{CF}=272,6 Hz).

¹⁹F{¹H} RMN (376,50 MHz, CDCl₃, δ en ppm): -61,89 (s).

HRMS: ESI⁺ m/z: [M+H⁺] = 399,0734 (calculada per C₂₀H₁₃F₆P 399,0732).

5.3.3 3-(Bis(*m*-trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi (NaPAr^SAr^{mF})

Es dissol en 0°C 4 g de bis(*m*-trifluorometilfenil)fenilfosfina (10 mmol) en 9,7 ml d'una dissolució de H₃BO₃ en H₂SO₄ 98% (2,5 eq de H₃BO₃). Una vegada s'ha dissolt la fosfina, s'afegeix 21,7 ml d'àcid sulfúric fumant al 65 % SO₃ (0,35 mol, 35 eq). A continuació es deixa la reacció a temperatura ambient durant una hora i 30 minuts. El *quenching* de la reacció es realitza afegint la dissolució de la fosfina en àcid sulfúric a una mescla de metanol:aigua 1:9 que prèviament s'ha congelat amb nitrogen líquid. Quan s'ha completat l'addició de la dissolució de la reacció, es deixa que la mescla torni temperatura ambient, seguidament s'extreu amb èter dietílic (3x50ml) i s'evapora l'èter

dietílic una vegada s'han finalitzat les extraccions. A continuació s'afegeix NaOH 0,2 M en metanol fins a assolir un pH de 7. S'obté d'aquesta forma una dissolució que s'evapora al buit i es torna a evaporar de nou el dissolvent. Tot seguit s'afegeix ciclohexà al sòlid resultant i es realitza una filtració per cànula, per eliminar amb el ciclohexà la fosfina de partida que no ha reaccionat. El precipitat es dissol amb metanol i la suspensió que hi ha en la dissolució es separa a través de la decantació una vegada es centrifuga de la dissolució. Finalment, s'evapora el metanol i s'obté 2,8 g (53 % de rendiment) de NaPar^SAr₂^{mF} en forma d'un sòlid blanc.

RMN

³¹P{¹H} RMN (161,98 MHz, MeOD, δ en ppm): -3,66 (s).

¹H RMN (400,13 MHz, MeOD, δ en ppm): 7,92 (d, 1H, HC₆{C₆H₄SO₃Na}, ³J_{HH}=7,8 Hz); 7,88 (d, 1H, HC₂{C₆H₄SO₃Na}, ³J_{HH}=8,2 Hz); 7,71 (d, 2H, HC₄{C₆H₄CF₃}, ³J_{HH}=7,4 Hz); 7,56 (m, 4H, HC₅{C₆H₄SO₃Na} - HC₅{C₆H₄CF₃} - HC₂{C₆H₄CF₃} - HC₆{C₆H₄CF₃}); 7,38 (t, 1H, HC₄{C₆H₄SO₃Na}, ³J_{HH}=7,4 Hz).

¹³C{¹H} RMN (100,61 MHz, MeOD, δ en ppm): 147,19 (d, C₁{C₆H₄SO₃Na}, ³J_{CP}=7,4 Hz); 139,2 (d, C₁{C₆H₄CF₃}, ¹J_{CP}=13,4 Hz); 138,2 (d, C₆{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=17,1 Hz); 137,2 (d, C₃{C₆H₄SO₃Na}, ¹J_{CP}=13,2 Hz); 136,4 (d, C₄{C₆H₄SO₃Na}, ²J_{CP}=18,0 Hz); 132,2 (d, C₂{C₆H₄SO₃Na}, ²J_{CP}=23,8 Hz); 132,2 (qd, C₃{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=32,7 Hz - ³J_{CP}=7,6 Hz); 130,9 (dq, C₂{C₆H₄CF₃}, ²J_{CP}=23,8 Hz - ³J_{CP}=3,8 Hz); 130,8 (d, C₅{C₆H₄CF₃}, ³J_{CP}=6,2 Hz); 130,2 (d, C₅{C₆H₄SO₃Na}, ³J_{CP}=7,3 Hz); 128,4 (s, C₆{C₆H₄SO₃Na}); 127,2 (q, C₄{C₆H₄CF₃}, ³J_{CP}=3,7 Hz); 125,3 (q, C{CF₃}, ¹J_{CP}=273,2 Hz).

¹⁹F{¹H} RMN (376,50 MHz, MeOD, δ en ppm): -62,1 (s).

HRMS: ESI⁻ m/z: [M-Na⁺] = 477,0159 (calculada per C₂₀H₁₂F₆O₃PS 477,0154).

5.3.4 4-((3-sulfonatofenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzoat de sodi (Na₂PAr^SAr^{pF}Ar^{pC}).

A 15,5 ml d'una dissolució de H₃BO₃ (40,2 mmol, 5 eq.) en H₂SO₄ 98% a 0 °C s'afegeix 3,2 g (8,03 mmol) de bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina PPhAr₂^{pF}. Un cop la fosfina s'ha dissolt, s'afegeix de forma controlada 34,8 ml d'àcid sulfúric fumant al 65% SO₃ (562,1 mmols, 70 eq.). Una vegada complerta l'addició, la reacció es deixa a temperatura ambient durant 20 hores. En aquest temps la proporció de H₂PAr^SAr^{pF}Ar^{pC} segons l'espectre de RMN de ³¹P{¹H} és del 70%. Per aturar la reacció, la mescla de reacció s'addiciona a metanol:aigua (1:9) que prèviament s'ha congelat amb un bany de nitrogen líquid. A continuació es deixa la dissolució arribar a temperatura ambient i es realitza varies extraccions a la dissolució de la reacció amb èter dietílic (3x50ml) i seguidament s'evapora l'èter dietílic. A continuació es dissol el sòlid obtingut en 30 ml d'aigua i 30 ml de toluè. Seguidament, amb bona agitació i s'addicionen 9,5 ml de *n*-trioctilamina (0,022 mols, 2,7 eq.) i s'acidifica la mescla amb una dissolució aquosa de H₂SO₄ al 10 % fins arribar a pH 2. A continuació s'afegeix a la mescla NaOH(aq) 0,2M

fins a pH 6,5. Es separen les dues fases amb una extracció líquid-líquid, descartant la fase aquosa. A la fase orgànica resultant de la separació, s'afegeix 30 ml d'aigua i es torna a addicionar NaOH(aq) 0,2M fins a pH 8. En aquest punt la fosfina $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{PF}}\text{Ar}^{\text{PC}}$ ha passat a la fase aquosa. Es separen les dues fases, es descarta la fase orgànica i s'evapora l'aigua, obtenint-se 1,1 g d'un sòlid blanc. (26% rendiment)

RMN

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161,98 MHz, MeOD, δ en ppm): -3,76 (s).

^1H RMN (400,13 MHz, MeOD, δ en ppm): 7,95 (dd, 2H, $\text{HC}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=8,5 - ^4\text{J}_{\text{HP}}=1,5$ Hz); 7,90 (bd, 1H, $\text{HC}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HP}}=8,1$ Hz); 7,87 (bd, 1H, $\text{HC}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,7$ Hz); 7,65 (bd, 2H, $\text{HC}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,9$ Hz); 7,46 (m, 3H, $\text{HC}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\} - \text{HC}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$); 7,36 (tt, 1H, $\text{HC}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HP}}=7,5$ Hz - $^3\text{J}_{\text{HH}}=1,4$ Hz); 7,31 (dd, 2H, $\text{HC}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=8,5$ Hz - $^3\text{J}_{\text{HP}}=7,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,61 MHz, MeOD, δ en ppm): 174,64 (s, $\text{C}\{\text{COONa}\}$); 146,88 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=7,4$ Hz); 143,92 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}}=15,0$ Hz); 140,27 (s, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$); 139,04 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}}=11,1$ Hz); 138,06 (d, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}}=13,6$ Hz); 136,54 (d, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=18,5$ Hz); 134,94 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=19,3$ Hz); 134,32 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=20,7$ Hz); 132,28 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=23,8$ Hz); 131,78 (q, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^2\text{J}_{\text{CF}}=32,6$ Hz); 130,56 (d, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=7,6$ Hz); 129,91 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=6,5$ Hz); 128,01 (s, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$); 126,30 (dq, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=6,5$ Hz - $^3\text{J}_{\text{CF}}=3,6$); 125,53 (q, $\text{C}\{\text{CF}_3\}$, $^1\text{J}_{\text{CF}}=272,4$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376,50 MHz, MeOD, δ en ppm): -62,92 (s).

HRMS: ESI- m/z: $[\text{M}-2\text{Na}^++\text{H}^+] = 453,0191$ (calculada per $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_5\text{PSH}$ 453,0179).

5.3.5 3-((3-sulfonatofenil)(3-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzoat de sodi ($\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$)

Es dissolen 3,1 g de bis(*m*-trifluorometilfenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ en una dissolució a 0°C que conté 15,5 ml H_3BO_3 (38,9 mmol, 5 eq) en H_2SO_4 98%. A continuació s'afegeix 33,7 ml d'òleum al 65 % SO_3 (0,54 mols, 70 eq). Una vegada l'addició s'hagi completat, es deixa la dissolució de la reacció a temperatura ambient fins a un temps de reacció de 6 hores. Per a realitzar el *quenching*, la dissolució de la reacció s'addiciona a una mescla de metanol:aigua (1:9) que s'ha congelat prèviament. Una vegada la reacció ha sigut aturada, es realitzen diverses extraccions amb èter (3x50ml) per a després evaporar l'èter i obtenir un sòlid que conté la mescla de fosfines de la reacció. El sòlid resultant es dissol en 30 ml d'aigua i 30 ml de toluè i, amb agitació vigorosa, s'addicionen 9,2 ml de *n*-trioctilamina (0,021 mols, 2,7 eq) i s'acidifica la dissolució amb de H_2SO_4 (aq) al 10% fins arribar a pH 2. A continuació, s'afegeix NaOH(aq) 0,2M fins arribar a un pH de 6,5, es separen les dues fases i es descarta la fase aquosa. Seguidament, a la fase orgànica s'afegeix de nou 30 ml d'aigua i es continua l'addició de NaOH (aq) 0,2M fins arribar a pH de 8. Es separen les fases, es descarta la fase orgànica i s'evapora la fase aquosa a

sequedat per obtenir 1,2 g d'un sòlid blanc que correspon a $\text{Na}_2\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{mC}}$ (32% de rendiment)

RMN

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161,98 MHz, MeOD, δ en ppm): -3,50 (s).

^1H RMN (400,13 MHz, MeOD, δ en ppm): 8,09 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{HP}}=9,2$ Hz); 8,00 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,5$ Hz); 7,91 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HP}}=8,6$ Hz); 7,87 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,9$ Hz); 7,66 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=6,7$ Hz); 7,44 (m, 7H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ - $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ - $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ - $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,61 MHz, MeOD, δ en ppm): 174,3 (s, C{COONa}); 146,84 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=8,0$ Hz); 140,5 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}}=13,6$ Hz); 139,4 (d, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=7,6$ Hz); 138,3 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}}=14,5$ Hz); 138,1 (d, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=17,7$ Hz); 136,25 (m, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ - $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$); 132,2 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=24,8$ Hz); 131,5 (s, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$); 130,8 (dq, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}}=23,2$ Hz - $^3\text{J}_{\text{CF}}=4,3$ Hz); 130,5 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=5,4$ Hz); 129,9 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=4,9$ Hz); 129,5 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}}=5,4$ Hz); 127,9 (s, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$); 126,7 (q, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$, $^3\text{J}_{\text{CF}}=3,8$ Hz); 125,4 (q, C{CF₃}, $^1\text{J}_{\text{CF}}=272,3$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376,50 MHz, MeOD, δ en ppm): -62,0 (s).

HRMS: ESI- m/z: $[\text{M}-2\text{Na}^++\text{H}^+] = 453,0187$ (calculada per $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_5\text{PSH}$ 453,0179).

5.3.6 3,3'-((3-sulfonatofenil)fosfinadiil)dibenzoat de sodi $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$

Es refreda en un bany d'aigua i gel 62 ml d'una dissolució de $\text{B}(\text{OH})_3$ (0,16 mol, 20 eq.) en H_2SO_4 98%. Seguidament s'afegeix 3,2 g de bis(*m*-trifluorometilfenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ i es deixa sota agitació fins dissoldre per complet la fosfina. A continuació, s'addiciona de forma controlada 74 ml d'òleum al 65% de SO_3 (1,2 mols, 150 eq.). Una vegada l'addició ha finalitzat, la reacció es deixa a temperatura ambient durant un temps de reacció de 72 hores, per addicionar-la lentament a 375 ml d'una mescla de metanol:aigua (1:9) congelada. Es basifica la dissolució de la reacció amb $\text{NaOH}(\text{aq})$ al 50% fins assolir un pH de 2. En aquest punt s'addiciona 14 ml de *n*-trioctilamina (0,032 mols, 4 eq.). Es fan varies extraccions amb toluè (4x60 ml). Es combinen les fases orgàniques de toluè obtingudes de les extraccions i s'evapora el toluè fins a obtenir un volum aproximadament de 30 ml. A continuació s'afegeix 30 ml d'aigua a la dissolució de toluè, s'afegeix $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 0,2 M fins assolir un pH de 5,4 agitant vigorosament les dues fases. Es descarta la fase aquosa i a la fase orgànica resultant de la separació s'afegeixen de nou 30 ml d'aigua. Seguidament es torna a afegir $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 0,2 M fins a un pH de 6,5 i es separa la fase aquosa, descartant la fase orgànica. S'evapora l'aigua per obtenir 2,6 g d'un sòlid blanc que correspon a la fosfina $\text{Na}_3\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mC}}$ (66% de rendiment).

RMN

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161,98 MHz, MeOD, δ en ppm): -3,21 (s).

^1H RMN (400,13 MHz, MeOD, δ en ppm): 8,06 (d, 2H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3J_{\text{HP}}=8,4$ Hz); 7,98 (d, 2H, $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3J_{\text{HH}}=9,2$ Hz); 7,88 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3J_{\text{HP}}=7,7$ Hz); 7,82 (d, 1H, $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3J_{\text{HH}}=7,7$ Hz); 7,38 (m, 8H, $\text{H}_{\text{C}_1}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_1}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$ - $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,61 MHz, MeOD, δ en ppm): 174,32 (s, $\text{C}\{\text{COONa}\}$); 146,66 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3J_{\text{CP}}=6,9$ Hz); 139,36 (d, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^1J_{\text{CP}}=14,6$ Hz); 138,14 (d, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3J_{\text{CP}}=6,6$ Hz); 137,76 (d, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^1J_{\text{CP}}=11,5$ Hz); 137,14 (d, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^2J_{\text{CP}}=20,0$ Hz); 136,31 (d, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2J_{\text{CP}}=17,5$ Hz); 135,97 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^2J_{\text{CP}}=20,5$ Hz); 132,06 (d, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2J_{\text{CP}}=23,8$ Hz); 131,18 (s, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$); 129,67 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3J_{\text{CP}}=5,4$ Hz); 129,31 (d, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}\}$, $^3J_{\text{CP}}=6,9$ Hz); 127,5 (s, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376,50 MHz, MeOD, δ en ppm): -63,01 (s).

HRMS: ESI- m/z : $[\text{M}-3\text{Na}^++2\text{H}^+] = 429,0202$ (calculada per $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{PS}$ 429,0203).

5.4 Catàlisi

5.4.1 Reactor i línia de gasos

El reactor utilitzat per a la realització de les hidroformilacions bifàsiques consta d'un reactor autoclau *Parr* 4598 amb agitació mecànica. El reactor està equipat amb un manòmetre, una sonda de temperatura, una entrada de gas des de la línia, una clau per injectar les mostres, una sortida de gas i una vàlvula de seguretat, tal i com es pot observar en la Figura 5.1.

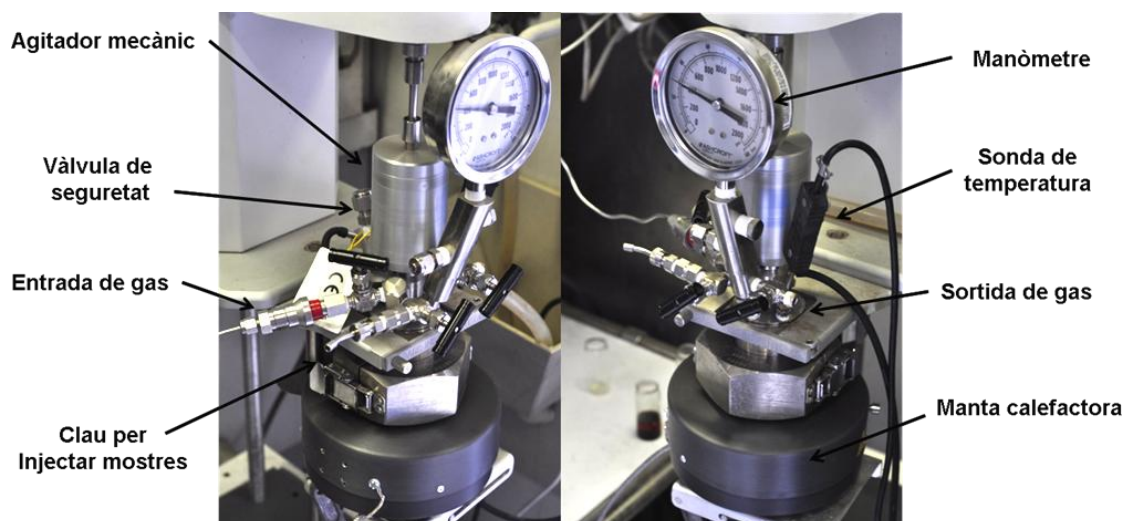


Figura 5.1.- Reactor *Parr* 4598

El reactor està connectat a una unitat de control per a ajustar les condicions de temperatura, de pressió i d'agitació que siguin necessàries en la reacció. A més, aquesta unitat de control està connectada al ordinador (Figura 5.2) per a emmagatzemar els

valors de pressió i temperatura i d'aquesta forma, fer un monitoratge de la reacció al través del temps.

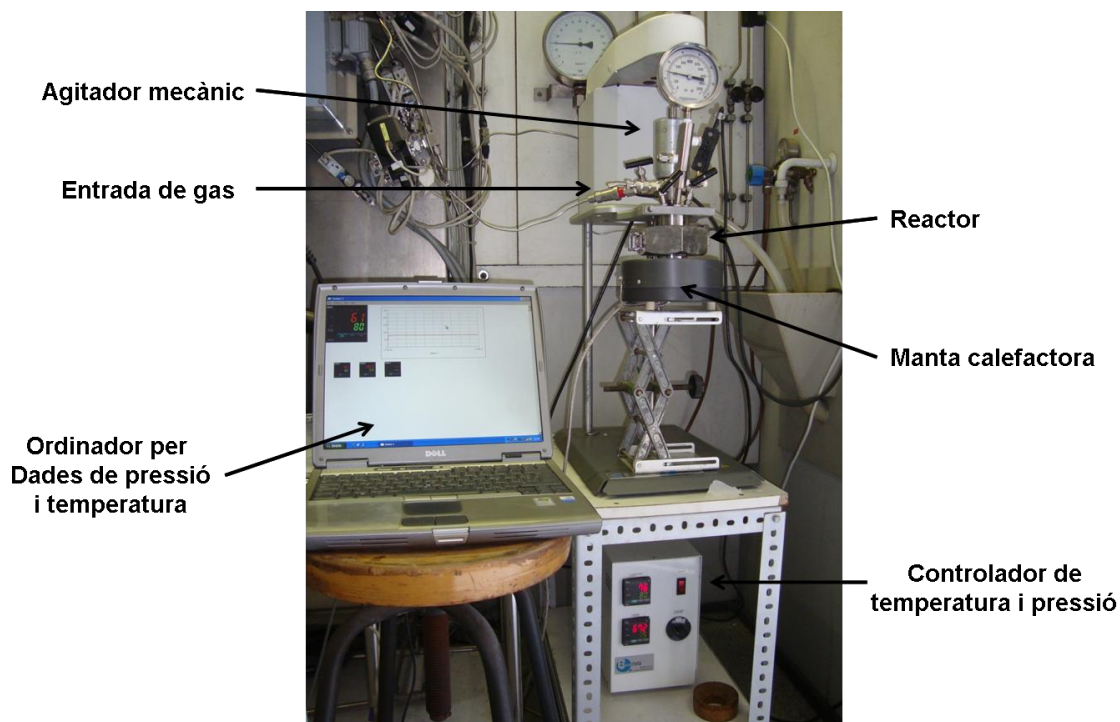


Figura 5.2.- Reactor, controlador i ordinador de presses de dades

La línia de gasos que s'empra per a la realització de les hidroformilacions disposa d'entrada d'hidrogen, monòxid de carboni, nitrogen i també està connectat a una bomba de buit. Les sortides de les que disposa són dos: una d'alta pressió i la segona de baixa pressió les quals estan regulades per un manoreductor. La línia conté un reservori on es realitzen les mescles de monòxid de carboni i hidrogen per a realitzar les reaccions hidroformilacions, Figura 5.3. La unitat de control està connectat al reservori per a mesurar la caiguda de pressió a mesura que avança la reacció.

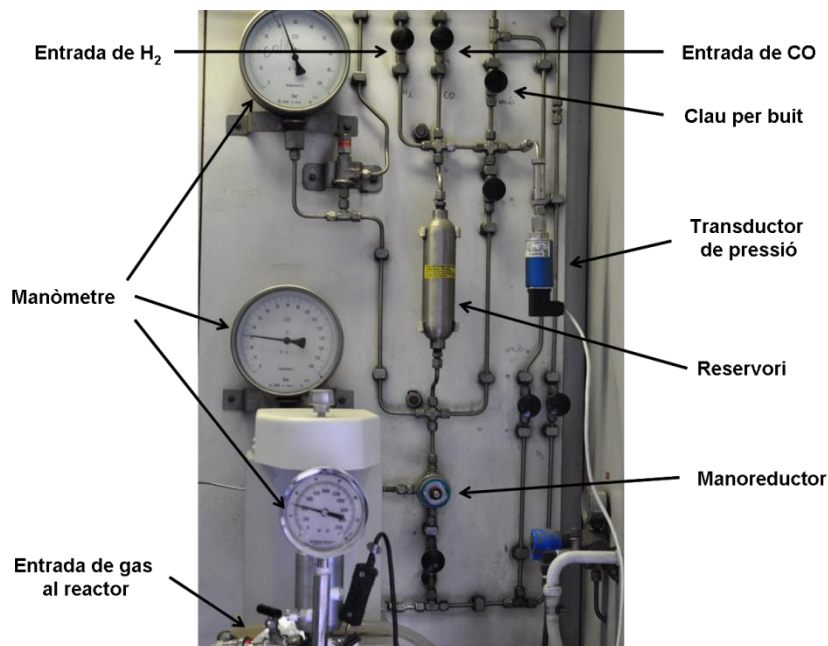


Figura 5.3.- Línia de gasos

5.4.2 Hidroformilació bifàsica de l'acetat de vinil

En un baló schlenk s'afegeix 4,4 mg del precursor catalític $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ($1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol), seguidament s'afegeix 0,324 mol de lligand i es dissolen en 5 ml d'aigua desoxigenada i es recull amb l'ajuda d'una xeringa de 10 ml. En un altre schlenk es prepara la mescla de substrat i patró intern que consta d'acetat de vinil (43,4 mmol) i 0,2 ml de n-dodecà i es recull amb una altra xeringa de 10 ml. D'aquesta última barreja es pren una alíquota per a establir les condicions a temps 0. A continuació en el reactor on prèviament s'ha realitzat buit durant 30 min, s'injecta al reactor en aquest ordre: la fase aquosa, la mescla de substrat/patró i finalment s'injecta 4 ml d'èter dietílic. Es pressuritza la mescla de la reacció a 25 bar de $\text{CO}:\text{H}_2$ (1:1), es connecta l'agitació i la manta calefactora. Després de 5 minuts, s'ajusta la pressió del sistema a 30 bar i es comença a prendre les dades de pressió del reservori i la temperatura del reactor. Una vegada la pressió es manté constant degut a que la reacció ha finalitzat, es refreda el reactor i es despressuritza la mescla fins arribar a una pressió de 2 bar. A continuació es fan tres extraccions amb èter dietílic amb el reactor tancat. El procediment consta primerament d'afegir 5 ml d'èter dietílic, aplicar agitació mecànica durant 1 minut i després pressuritzar el reactor a 5 bar. A continuació es deixa en repòs durant 5 minuts per assegurar la separació de les fases. Seguidament sota els 5 bar de pressió, s'obre lentament la clau d'entrada de mostra, que en aquest cas és de sortida degut a la pressió interna del reactor. La fase orgànica resultant s'analitza per cromatografia de gasos com també l'alíquota abans agafada per establir les condicions a temps zero.

En els procediments de reciclatge, una vegada acabada l'extracció dels productes de reacció, s'injecta de nou una mescla de acetat de vinil/n-dodecà i després 2 ml d'èter dietílic.

5.4.3 Mètode cromatogràfic i anàlisi de les dades

El mètode cromatogràfic per a quantificar el substrat sense reaccionar i els productes obtinguts es mostra a continuació:

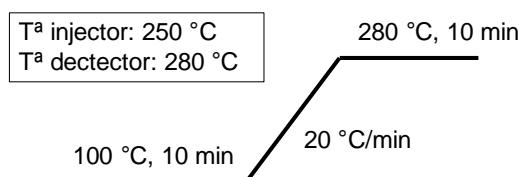


Figura 5.4.- Paràmetres del mètode cromatogràfic analític per a les solucions de les hidroformilacions

Amb l'aplicació d'aquest mètode es va poder identificar i quantificar els senyals corresponents als components que hi ha presents en la dissolució orgànica final de la reacció de hidroformilació, Figura 5.5.

Temps de retenció:

Acetat de vinil: 1.65 min

Acetat d'etil: 1.75 min

2-Acetoxipropanal: 3.78 min

3-Acetoxipropanal: 6.10 min

n-dodecà: 9.72 min

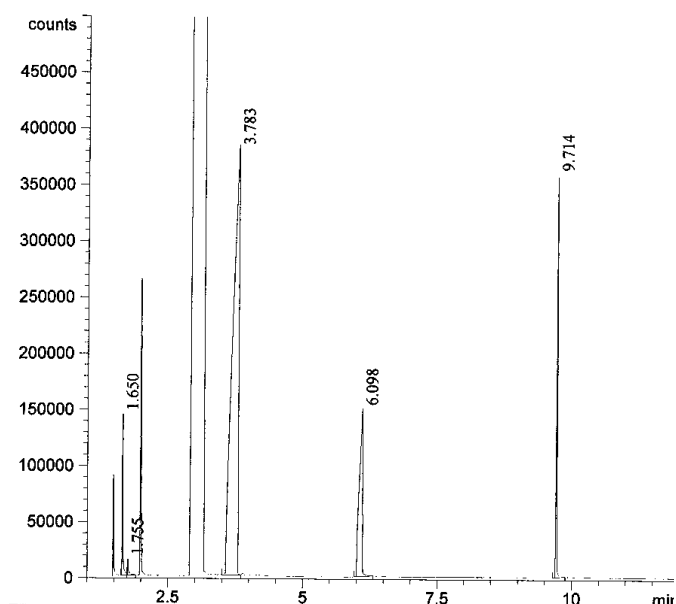


Figura 5.5.- Temps de retenció i cromatograma dels compostos presents en la dissolució final de hidroformilació

La determinació de la conversió que hi ha hagut en la hidroformilació es va fer per comparació de la relació d'àrees del substrat i el *n*-dodecà en els cromatogrames de temps zero i final de la reacció. Una vegada s'ha determinat el consum de substrat, es pot fer una relació entre la caiguda de la pressió del reservori i els mmols consumits. D'aquesta forma es pot representar els mmols de substrat convertit respecte el temps sempre i quan la temperatura de la reacció sigui constant durant la reacció.

Per a determinar el TOF al 50% de conversió del substrat, es realitza una recta entre la conversió al 45% i el 55% del substrat i el pendent de l'equació de la recta realitzada correspon a la velocitat mitjana en els punts que componen la recta.

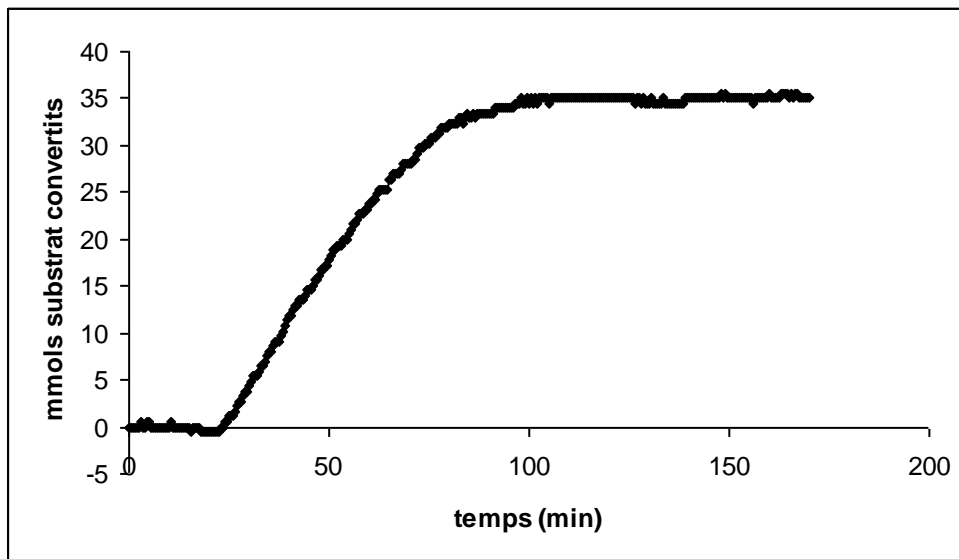


Figura 5.6.- Representació gràfica dels mmols de substrat convertit respecte el temps