

Università degli Studi di Salerno

Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”



Development of Iron-Based Catalysts  
for the  
Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides

Tesi di Dottorato in Chimica - XXX Ciclo

A.A. 2016/2017

Candidato: Francesco Della Monica

Tutor: Prof. Carmine Capacchione

Co-Tutor: Prof. Alfonso Grassi

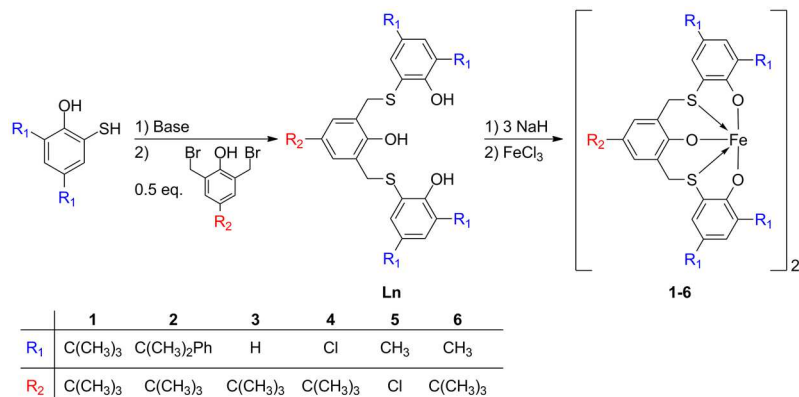
Coordinatore: Prof. Gaetano Guerra

## Abstract

Al di là dei problemi energetici ed ambientali, l'anidride carbonica è considerata come una risorsa. Molte trasformazioni chimiche basate sull'uso della CO<sub>2</sub> come C-1 building block sono state sviluppate. La reazione di accoppiamento degli epossidi con la CO<sub>2</sub> è una delle più interessanti.<sup>1</sup>

Una descrizione dello stato dell'arte del processo mediato da catalizzatori metallici viene fornita all'inizio della tesi. Particolare enfasi è data ai sistemi basati sul ferro, dato che questo metallo è uno dei candidati ideali per lo sviluppo di sistemi catalitici sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico.<sup>2</sup> Lo scopo di questa tesi è studiare l'applicazione di complessi di ferro basati su leganti contenenti atomi di zolfo, partendo dai risultati promettenti riportati dal gruppo di ricerca di Capacchione nel caso di un complesso bimetallico di Fe(III) basato su un legante bis-tioetere-trifenolato.<sup>3</sup>

Viene descritta la sintesi e la completa caratterizzazione di cinque nuovi leganti di tipo bis-tioetere-trifenolato (**L2-6**), e dei corrispondenti complessi bimetallici di Fe(III) (**2-6**) (Schema 1).<sup>4</sup>

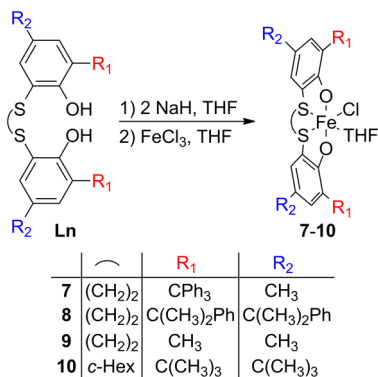


Scheme 1. Sintesi dei leganti **L1-L6** e dei relativi complessi bimetallici di Fe(III) **1-6**.

Il loro utilizzo nella cicloadizione della CO<sub>2</sub> ad epossidi sia interni che terminali porta alla formazione selettiva di COCs, con l'attività più elevata mai riportata per un sistema a base di ferro. In particolare, le prestazioni migliori sono state ottenute con il complesso **6**, sia in termini di attività che di selettività per una serie di epossidi con valori di TOF che raggiungono 5200 h<sup>-1</sup> e 7000 h<sup>-1</sup>, rispettivamente per la

conversione del PO e dell'EPC. Lo studio DFT del meccanismo di reazione suggerisce che solo un centro metallico operi nel ciclo catalitico e che la coordinazione del substrato e il susseguirsi della reazione, possono avere luogo solo in seguito alla dissociazione di un atomo di zolfo labile da uno dei due atomi di ferro.

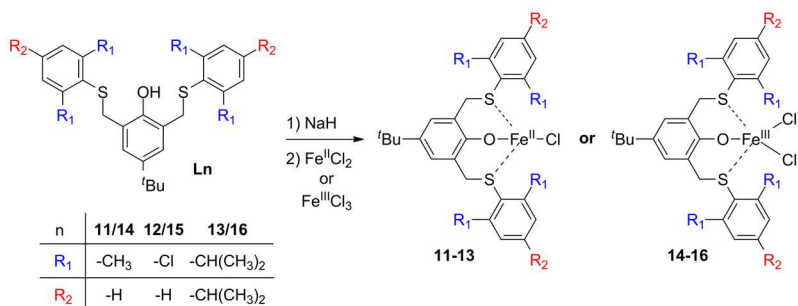
Viene descritta a sintesi di un nuovo gruppo di complessi di Fe(III) mononucleari contenenti leganti di tipo [OSSO] (Schema 2).



Scheme 2 Sintesi dei complessi [OSSO]-Fe(III) 7-10.

La formazione selettiva di COCs è stata ottenuta in condizione di reazione molto blande. In particolare, il complesso 10 ha mostrato le performance migliori, con un TOF pari a 108 h<sup>-1</sup> nel caso della formazione del PC a 35 °C e 1 bar di CO<sub>2</sub>. Solo nel caso del CHO è stato possibile ottenere PCHC perfettamente alternato, con il TOF più elevato pari a 420 h<sup>-1</sup> nel caso del complesso 8. Uno studio cinetico è stato condotto per la formazione del PC e del PCHC.

Lo studio della influenza della nuclearità e dello stato di ossidazione del centro metallico sulle attività catalitica è stato condotto confrontando le prestazioni di complessi di Fe(II) e Fe(III) basati su tre nuovi leganti di tipo bis-tioetere fenolato (Schema 3). La formazione di strutture monomeriche e dimeriche dipendenti dalla struttura del legante è stata confermata da misure di momento magnetico. Tutti i complessi sono risultati attivi nella cicloaddizione della CO<sub>2</sub> all'HO, se attivati con TBAB. Maggiori dettagli sui fattori che influenzano la reazione sono stati ottenuti attraverso esperimenti UV-Vis, e confronto delle attività catalitiche.



Scheme 3 Sintesi dei complessi **11-16** con leganti bis-tioetere fenolato.

Durante l'attività di ricerca sui catalizzatori per l'accoppiamento della CO<sub>2</sub> con gli epossidi, abbiamo notato che il glicidolo è molto più attivo degli altri epossidi. Per ottenere maggiori dettagli riguardo alla reazione del glicidolo con la CO<sub>2</sub>, abbiamo studiato la reazione in presenza di [PPN]Cl e vari sali di ammonio.<sup>5</sup> Dallo studio è emerso il ruolo chiave del legame ad idrogeno nella attivazione dell'anello epossidico, anche attraverso studi di tipo DFT (Figura 1).

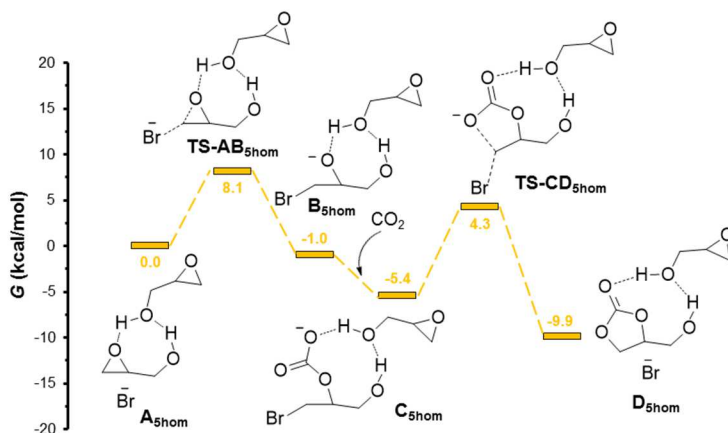


Figure 1 Profilo dell'energia libera relativa per la cicloaddizione della CO<sub>2</sub> al glicidolo calcolata per il dimerò del glicidolo. Energia libera espressa in kcal/mol.

Il glicidolo, in combinazione con un cocatalizzatore, è stato usato come sistema catalitico per la cicloaddizione della CO<sub>2</sub> ad altri epossidi.

## Riferimenti

<sup>1</sup> *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, ed. Aresta M., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.

<sup>2</sup> a) *Iron Catalysis*, ed. Plietker, B., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2011**. b) *Iron Catalysis II*, ed. Bauer, E., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2015**.

<sup>3</sup> Buonerba A., De Nisi A., Grassi A., Milione S., Capacchione C., Vagin S. and Rieger B., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 118-123.

<sup>4</sup> a) Buonerba A., Della Monica F., De Nisi A., Luciano E., Milione S., Grassi A., Capacchione C., Rieger B., *Faraday Discuss.*, **2015**, *183*, 83-95. b) Della Monica F., Vummaleti S.V.C., Buonerba A., De Nisi A., Monari M., Milione S., Grassi A., Cavallo L., Capacchione C., *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 3231-3243.

<sup>5</sup> Della Monica F., Buonerba A., Grassi A., Capacchione C., Milione S., *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 3457-3464.