

Resumen de tesis doctoral

Diseño de Catalizadores a partir de Materiales renovables y su aplicación en Química verde

Tesista: Manuel Isaac Velasco

mvelasco@fcq.unc.edu.ar

Departamento de Química Orgánica-INFIQC (CONICET), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

El trabajo de Tesis se centra en el diseño de complejos organometálicos a partir de sales de metales de transición y productos derivados de biomasa a los fines de obtener catalizadores heterogéneos. Los halogenuros y nitratos de metales de transición son sales de desecho de muchas industrias, y resulta interesante la síntesis de compuestos novedosos que puedan aplicarse como catalizadores en procesos industriales para la transformación de productos derivados del petróleo o de biomasa. Teniendo en cuenta los principios de la Química Verde, estos catalizadores se sintetizan a partir de las sales de metales de baja toxicidad, es decir, especies derivadas de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} además de Al^{3+} . Entre los posibles productos derivados de biomasa, los carbohidratos presentan grupos oxhidrilos capaces de coordinar un centro metálico por ser bases de Lewis. Entre éstos se encuentran las ciclodextrinas (CD) que son oligómeros cíclicos formados por uniones $\alpha(1-4)$ de α -D-glucopiranososa. Un aspecto importante que ha sido abordado durante el desarrollo de este trabajo es la utilización de las ciclodextrinas como ligandos asimétricos coordinados a centros metálicos. Estos complejos, combinan las propiedades catalíticas de los metales de transición con las características de asimetría de las ciclodextrinas, en un solo catalizador.

Se describe entonces el diseño y caracterización de los complejos mencionados, además de su estudio como catalizadores en reacciones de oxidación de alquenos, esterificación enantioselectiva, acoplamiento oxidativo, reducción de cetonas proquirales e hidrogenación. Estas reacciones fueron elegidas ya que, actualmente involucran procesos de alto impacto ambiental y gran costo energético, o emplean reactivos tóxicos o de peligrosa manipulación. Para el desarrollo de estos nuevos sistemas de reacción, se buscaron condiciones que no sean perjudiciales al medio, optimizando la obtención de los productos deseados, teniendo en cuenta los principios de la Química Verde en un análisis integral.

The Thesis focuses on the designing of organometallic complexes of transition metal salts and biomass-derived products with the aim of obtaining heterogeneous catalysts. Several industrial processes lead as waste halides and nitrates of transition metals; so, is interesting the use of them in the synthesis of novel compounds that can be applied as catalysts in processes for the conversion of petroleum or biomass. Bearing in mind the principles of Green Chemistry, these catalysts were synthesized from metal salts of low toxicity, i.e. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} and Al^{3+} . Among the possible products derived from biomass, carbohydrates present hydroxyls groups capable of coordinating a metal centre. Cyclodextrins (CDs) are cyclic oligomers of α -D- glucopyranose with 6,7 or 8 members. An important aspect that has been addressed during the development of this work is the use of CD as asymmetric ligands coordinated to metal centres. These complexes, combines the catalytic properties of transition metals with the asymmetry characteristics of CDs, in a single catalyst.

The design and characterization of the above mention complexes is described, as well as the application as a catalyst in several reactions such as the oxidation of alkenes, enantioselective esterification, oxidative coupling, reduction and hydrogenation of prochiral ketones. These reactions were chosen because currently processes involve high environmental impact and high energy costs, or the use or handling of toxic or hazardous reagent. For the development of these new reaction systems, conditions that are not harmful to the environment were sought, optimizing the yield of the desired products, and taking into account the principles of green chemistry into a comprehensive analysis.