



Departament de Química Física i Inorgànica

**TOWARDS GREEN CHEMISTRY:
ALTERNATIVE SOLVENTS FOR CATALYSED
CARBONYLATION REACTIONS**

Memòria presentada per

Marta Giménez Pedrós

Tarragona, Octubre 2005

La Dra. ANNA MARIA MASDEU I BULTÓ, Professora Titular del Departament de Química Física i Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili

CERTIFICA:

Que la memòria que porta per títol "TOWARDS GREEN CHEMISTRY: ALTERNATIVE SOLVENTS FOR CATALYSED CARBONYLATION REACTIONS", que presenta Marta Giménez Pedrós per a obtenir el grau de Doctora en Química, ha estat realitzada sota la meva direcció en el Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Tarragona, Octubre de 2005

Dra. Anna Maria Masdeu i Bultó

Agraïments

Una vegada finalitzada l'escriptura d'aquesta tesi arriba el moment de donar les gràcies a totes aquelles persones que m'han ajudat i han fet possible que aquest treball hagi arribat al seu fi. La llista és molt llarga, així que us demano disculpes per anticipat si em deixo a algú.

En primer lloc he de donar les gràcies a la meua directora de tesi, la Dra. Anna Maria Masdeu i Bultó. Anna, moltes gràcies per tot el temps que has dedicat a aquesta tesi, per ajudar-me al laboratori sempre que ho he necessitat, i sobretot per animar-me a fer estades l'estranger.

A la Dra. Carmen Claver, per acceptar-me en aquest grup. Carmen, muchas gracias por todo el apoyo que siempre me has dado, por tener siempre la puerta de tu despacho abierta, y estar ahí siempre que te he necesitado. Y por supuesto por las siempre divertidas cenas en tu casa.

Vull agrair també a la resta de professores del grup i del grup de Catàlisi Heterogènia, per estar sempre disposades a donar un cop de ma i fer que aquest temps hagi estat molt agradable. També vull agrair als professors de Química Orgànica, en especial a la Dra. Marina Galia i al Dr. Joan Carles Ronda per l'ajuda amb la síntesi de polímers.

During my Ph-D I have been so many times in Germany that I have a great memory of my stays there. I would like to thank to Prof F. P. Schmidtchen for the nice time I spent in Munich. During my second year I

was in the Forschungszentrum Karlsruhe trying to learn how to work with $scCO_2$, and I have to thank to Prof. Dünjes, Dr. Olaf Walter and Dr. Florian Patcas for making it possible. Finally, I have been twice in Aachen. I'm indebted to Prof. Leitner for giving me the opportunity to work in a group with a great experience in $scCO_2$, I learnt a lot there. Vielen Dank!!!

I thank Prof. D. sinou for the contribution to this work with various ligands. I want also to thank you and Prof. G. Laurency for having accepted to be the referees of this thesis.

I would like to thank Prof. van Leeuwen for have always time to discuss chemistry with me.

Un lloc molt destacat es mereixen tots els companys de laboratori, durant aquests anys n'he tingut molts i la veritat és que treballar amb vosaltres ha estat un plaer. Als companys del labo 13, que ja han marxat: Ali (por toda tu paciencia y ayuda en el laboratorio), Pedro (por saber organizar tan bien esas cenas a base de tapas), Amaia (siempre dispuesta a discutir de química) y Anna (per donar sempre ànims!) Moltíssimes gràcies!!. Y als que estan aquí a la facultat nova: Rosa (quantas estones mirant fugues als reactors, canviant bombones de la caixa seca, i fent tota classe de "apanyos", molts ànims ja et queda molt poquet!!!, frau Dr. M. R), Clara (la meva companya de guerra amb el CO_2 supercrític!, encara que t'ho van pintar molt malament, crec que hem passat molt bones estones juntes...espero que et vagi tot molt bé i ja saps la paciència és la mare de la ciència!), Bianca (que bien nos lo pasábamos cantado REM en el labo 13! (te acuerdas??), Gracias por tu

apoyo en esta parte final de la tesis, por todos los papers que me has bajado a casa y por todos los malos rollos que me has aguantado, eres la mejor!), Jesús (el "neng" de labo, sento els meus atacs de mala llet escrivint la tesi (suposo que m'ho perdones?), molta sort guapeton!), Ivette (no treballis tant que no és bo per la salut!), les "heterogènies" Isabel i Olga i als mes recents Aitor, Vanessa, Nacho i Cyril, que us vagi tot molt be.

Vull tenir unes paraules especials per l'Amaia, la Carol i l'Ester, que a part de ser companyes del laboratori, han estat i segueixen sent molt bones amigues. Amb vosaltres he compartit molts moments tant a dintre com a fora del laboratori dels quals en tinc un gran record, moltes gràcies per tot el temps que hem passat juntes fent cervesesetes al bar de la facu, per les nits de festa, els viatges creuant mitja Alemanya, les xerrades interminables (que alguna vegada ens desviaven cap a Bèlgica), i moltes coses mes: noies sou les millors!.

També vull donar les gràcies a la Maria José per facilitar-nos la feina al laboratori i ajudar sempre en tot. Al Ramon, moltes gràcies per la paciència que tens al RMN, solucionant sempre tots els problemes!. A la Yolanda per ajudar-me amb tots els tràmits burocràtics, i també a l'Avelina per totes les trucades a economia!.

A tots els amics que m'han acompanyat al llarg d'aquest temps, per compartir amb mí el vostre temps i no queixar-vos quan parlava de química.

Finalment, he d'agrair moltes coses als meus pares i al meu germà, moltes gràcies per estar sempre al meu costat i per donar-me sempre suport incondicional, sense la vostra ajuda jo no hagués acabat mai aquesta tesi.

"The important thing is to not stop questioning"

Albert Einstein

Table of contents

<i>Chapter 1. General Introduction</i>	1
1.1. Homogeneous catalysis	2
1.2. Hydroformylation	8
1.3. Hydroformylation in aqueous systems	16
1.4. Supercritical fluids	27
1.5. References	38
<i>Chapter 2. Aim and scope</i>	45
<i>Chapter 3. Micellar effect in rhodium catalysed hydroformylation of high olefin in water</i>	49
3.1. Introduction	50
3.2. Experimental	53
3.3. Results and discussion	60
3.4. Conclusions	73
3.5. References	74
<i>Chapter 4. New ligands for the hydroformylation of 1-Octene in supercritical carbon dioxide</i>	77
4.1. Introduction	78
4.2. Results and discussion	80
4.3. Conclusions	101
4.4. Experimental	101
4.5. References	110

<i>Chapter 5. Hydroformylation of alkenes with rhodium catalyst in supercritical carbon dioxide</i>	113
5.1. Introduction	114
5.2. Results and discussion	116
5.3. Conclusions	120
5.4. Experimental	121
5.5. References	123
<i>Chapter 6. New palladium complexes for alternating CO/tert-butylstyrene copolymerisation in supercritical carbon dioxide</i>	125
6.1. Introduction	126
6.2. Results and discussion	135
6.3. Conclusions	142
6.4. Experimental part	142
6.5. References	147
<i>Chapter 7. Concluding Remarks</i>	149
<i>Resum</i>	153
