

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
Departamento de Química
Instituto de Tecnología Química (UPV/CSIC)



**CATALIZADORES DE ORO Y SUS
APLICACIONES EN REACCIONES DE
FORMACIÓN DE ENLACES
C-C, C-N Y C-O**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Irene Domínguez Pérez

Dirigida por:

Dra. María José Sabater Picot

Valencia 2007

**CATALIZADORES DE ORO Y SUS APLICACIONES EN
REACCIONES DE FORMACIÓN DE ENLACES
C-C, C-N y C-O**

MEMORIA

Presentada por:

IRENE DOMÍNGUEZ PÉREZ

Dirigida por:

Dra. MARÍA JOSÉ SABATER PICOT

Para optar al título de

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)**

Quiero dar las gracias a todos los que habéis participado directamente en este trabajo de investigación. *Gracias* por recibirme en el ITQ, por concederme una beca predoctoral, por ampliar mis conocimientos, por la guía, por la motivación, por este final, por abrirme camino, por los consejos, por la ayuda, por los análisis, por los artículos, por los pedidos y por lo administrativo.

A todos los que no habéis, quizás, participado tan directamente lo habéis hecho de forma indirecta y por ello: *Gracias*. *Gracias* por los saludos, por las sonrisas, por la complicidad, por la convivencia, por los almuerzos, por los jueves, por los viajes, por las visitas, por los conciertos, por los carnavales, por las cenas, por la compañía, por los abrazos, por los besos y por las palabras de amor.

Gracias a mis amigos de Almería que siempre y a pesar de que cada vez estoy un poquito más lejos siempre han estado muy cerca.

I want to thank my new colleagues for their nice welcome and for making me feel so good when I am so far from home. *Díky*.

Y por supuesto, gracias a mi familia por estar siempre ahí. Por apoyarme, por escucharme, por aconsejarme, por comprenderme, por enseñarme a luchar, por ser mí gran ejemplo a seguir.

Sé que estáis orgullosos de mí pero aun lo estoy yo más de vosotros: GRACIAS.

A mi familia

ABREVIATURAS

- AE:** Análisis Elemental
- Bend:** bending
- BINAP:** 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo
- BOX:** bis(oxazolona)
- RMN:** Resonancia Magnética Nuclear
- EDA:** diazoacetato de etilo
- ee:** exceso enantiomérico
- en:** etilendiamina
- FAB:** Fast Atom Bombardement
- FT:** Transformada de Fourier
- GCE:** carbón vitrificado
- GC-MS:** gases-masas
- LSV:** *Lineal Scan Voltammetry*
- MAS:** Ángulo mágico
- MCPBA:** ácido metacloroperbenzoico
- PEG:** polietilenglicol
- PVA:** polivinilalcohol
- PYBOX:** oxazolinil piridina
- RD:** Reflectancia Difusa
- Rock:** rocking
- salen:** N,N-bis(saliciliden)etilendiamina
- str:** stretching
- TBHP:** *tert*-butilhidroperóxido
- TGA:** Análisis Termogravimétrico
- THPC:** cloruro de tetrahidroximetil fosfonio
- TOF:** Turn Over Frequency
- TON:** Turn Over Number
- Tors:** Torsión
- TPA:** ácido tungstofosfórico
- t_R:** tiempo de retención
- TT:** tratamiento térmico
- u.a.:** unidades arbitrarias
- UV-Vis:** Ultravioleta-Visible
- XPS:** Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 01

I. EL ORO EN CATÁLISIS 1

A. ANTECEDENTES HISTÓRICOS 1

B. APLICACIONES CATALÍTICAS DEL ORO 3

1. EL ORO EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA 3

2. EL ORO EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA 7

2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO 10

2.2. QUITOSÁN, UN BIOPOLÍMERO NATURAL COMO AGENTE 15

REDUCTOR/ESTABILIZADOR DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

II. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS 18

A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 18

1. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA 20

2. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA 25

B. EL ORO EN LA HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS 27

III. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS 30

A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 30

1. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA 30

2. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA 37

B. EL ORO EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN 38

IV. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS 40

A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 40

1. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA 41

2. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA 48

B. EL ORO EN REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN DE OLEFINAS	49
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
OBJETIVOS	02
I. OBJETIVOS	65
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	03
I. REACTIVOS UTILIZADOS	69
A. GASES	69
B. DISOLVENTES	69
C. REACTIVOS	69
1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	69
2. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN	70
3. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN	71
4. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN	71
II. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	72
A. CATALIZADORES HOMOGÉNEOS	72
1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 1[Au]	72
2. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 2[Au]	73
3. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 3[Au]	74
4. SÍNTESIS DEL COMPLEJO 4[Au]	75
B. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	76
1. SÍNTESIS DEL MATERIAL HÍBRIDO: SÍLICE-QUITOSÁN-ORO (SiO ₂ -CS ^I -Au y SiO ₂ -CS ^{II} -Au)	76
2. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN CeO ₂ (Au/CeO ₂)	79
3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN SiO ₂ (Au/SiO ₂)	79
4. NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN DISTINTOS ÓXIDOS (Au/TiO ₂ , Au/Fe ₂ O ₃)	79

5. SÍNTESIS DE Au(0) COLOIDAL	80
III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	81
A. ANÁLISIS QUÍMICO	81
B. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	82
C. ANÁLISIS TEXTURAL	83
D. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	85
E. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	86
F. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	87
G. ESPECTROSCOPIA RAMAN	89
H. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	90
I. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	92
J. MÉTODOS VOLTAMPEROMÉTRICOS	94
K. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	97
IV. PROCEDIMIENTOS GENERALES	98
A. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN	98
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	98
1.1. CATÁLISIS HOMOGÉNEA	98
1.2. CATÁLISIS HETEROGÉNEA	98
2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	99
2.1. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON AMINAS AROMÁTICAS	100
2.1.1. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON ANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN) ANILINA	101
2.1.2. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-METOXIANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-METOXIANILINA	101
2.1.3. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-TRIFLUOROMETILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-TRIFLUOROMETILANILINA	102
2.1.4. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-BROMOANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-BROMOANILINA	102
2.1.5. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-METILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-METILANILINA	103
2.1.6. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 3,5- DITRIFLUOROMETILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-3,5-DITRIFLUOROMETILANILINA	103

2.2. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-FENILACETILENO CON ANILINA: OBTENCIÓN DE N-(1-FENILETILIDEN)ANILINA	104
B. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN	105
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	105
1.1. EPOXIDACIÓN CON NaOCl	105
1.2. EPOXIDACIÓN CON PhIO	106
1.3. EPOXIDACIÓN CON NaOCl/PhIO Y FLUJO DE OXÍGENO	107
2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	107
2.1. EPOXIDACIÓN DE 1-FENILCICLOHEXENO: OBTENCIÓN DE 1-FENIL-1,2- EPOXICICLOHEXANO	109
2.2. EPOXIDACIÓN DE INDENO: OBTENCIÓN DE 1,2-EPOXIINDANO	110
2.3. EPOXIDACIÓN DE 1,2-DIHDRONAFTALENO: OBTENCIÓN DE 1,2-EPOXI-1,2,3,4-TETRAHDRONAFTALENO	111
2.4. EPOXIDACIÓN DE A-METILESTIRENO: OBTENCIÓN DE 2-FENIL-1,2- EPOXIPROPANO	112
2.5. EPOXIDACIÓN DE 1-METILCICLOHEXENO: OBTENCIÓN DE 1-METIL-1,2- EPOXICICLOHEXANO	113
C. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN	114
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	114
2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	114
2.1. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE ESTIRENO CON DIAZOACE- TATO DE ETILO	117
2.2. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE 4-TRIFLUOROMETILESTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO	118
2.3. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE 1-OCTENO CON DIAZOACETA- TO DE ETILO	118
2.4. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE A-METILESTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO	119
2.5. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE B-METILSTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO	119
V. CÁLCULOS GENERALES	120
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES 04

<i>I. CATALIZADORES DE ORO 1-3[Au]</i>	<i>125</i>
A. CARACTERIZACIÓN DE 1[Au]	125
B. CARACTERIZACIÓN DE 2[Au]	132
C. CARACTERIZACIÓN DE 3[Au]	137
D. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS 1[Au], 2[Au] y 3[Au]	146
<i>II. CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO EN EL MATERIAL HÍBRIDO SÍLICE-QUITOSÁN (SiO₂-CS-Au)</i>	<i>150</i>
A. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO SiO ₂ -CS	150
B. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DERIVADO DE LA INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE EL MATERIAL HÍBRIDO SiO ₂ -CS	156
<i>III. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>167</i>

ACTIVIDAD CATALÍTICA 05

<i>I. FORMACIÓN DE ENLACES C-N:</i>	
<i>HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS</i>	<i>171</i>
A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA: HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS CATALIZADA POR 1-3[Au]	171
B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS CATALIZADA POR SiO ₂ -CS-Au	179
<i>II. FORMACIÓN DE ENLACES C-O:</i>	
<i>EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS</i>	<i>191</i>
A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR 1-3[Au]	191

B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR SiO₂-CS-Au	207
--	------------

III. FORMACIÓN DE ENLACES C-C:

<u>CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS</u>	<u>219</u>
---	-------------------

A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA: CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR 1-3[Au]	219
---	------------

B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR EL MATERIAL HÍBRIDO SiO₂-CS^{II}-Au	226
--	------------

<u>IV. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>230</u>
--	-------------------

CONCLUSIONES	06
---------------------	-----------

<u>I. CONCLUSIONES</u>	<u>233</u>
-------------------------------	-------------------

ANEXOS	07
---------------	-----------

<u>I. RESUMEN</u>	<u>239</u>
--------------------------	-------------------

<u>II. RESUM</u>	<u>241</u>
-------------------------	-------------------

<u>III. ABSTRACT</u>	<u>243</u>
-----------------------------	-------------------

<u>IV. ESPECTROS DE RMN DE 3[Au]</u>	<u>247</u>
---	-------------------

<u>IV. DRX LIGANDO 1H</u>	<u>249</u>
----------------------------------	-------------------

<u>III. ÍNDICE DE FIGURAS</u>	<u>254</u>
--------------------------------------	-------------------

<u>IV. ÍNDICE DE TABLAS</u>	<u>259</u>
------------------------------------	-------------------

<u>V. ÍNDICE DE ESQUEMAS</u>	<u>261</u>
-------------------------------------	-------------------

I. EL ORO EN CATÁLISIS

A. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El oro, usualmente conocido como el más noble de todos los metales, fue considerado como “*catalíticamente muerto*” (*catalytically dead*)¹. Los primeros resultados derivados del empleo de catalizadores de oro no superaban los alcanzados mediante el empleo de otros metales².

Poco tiempo después, aparecieron publicados una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. De esta forma, autores como Bond y Sermon³, mostraron que cuando el oro era convenientemente dispersado sobre sílice o alúmina, era capaz de activar el hidrógeno molecular catalizando la hidrogenación de olefinas y alquinos con relativamente buenos resultados.

Este descubrimiento impulsó al empleo de catalizadores de oro en distintos procesos y como resultado, años más tarde, Hutchings⁴ y Haruta⁵ publicaron la hidroclicación de acetileno a cloruro de vinilo y la oxidación de CO a baja temperatura respectivamente.

Por un lado, Hutchings, demostró que un catalizador de oro soportado, derivado de la impregnación de HAuCl_4 en carbón activo, resultaba ser el más activo y resistente a la desactivación en la reacción de hidroclicación de acetileno. Por otra parte, Haruta fue el primero en mostrar que el oro podía ser activo a temperatura ambiente y puso de manifiesto la importancia del soporte y de la preparación del catalizador en la actividad catalítica del metal.

Por lo que respecta a catálisis homogénea, los resultados fueron poco alentadores, hasta que en 1986 Ito y colaboradores⁶ publicaron que un complejo de Au(I), en presencia de un ligando ferroceno, era capaz de catalizar una condensación aldólica asimétrica con elevada actividad y enantioselectividad.

Desde entonces, el número de reacciones catalizadas por oro ha ido en aumento, creciendo no solo las aportaciones del metal en fase homogénea, sino al mismo tiempo y en un mayor grado las del metal soportado. Este hecho queda reflejado en la figura 1.1, donde se representa el número de trabajos aparecidos en literatura, referentes a oro en catálisis, desde 1901 hasta Junio de 2007.

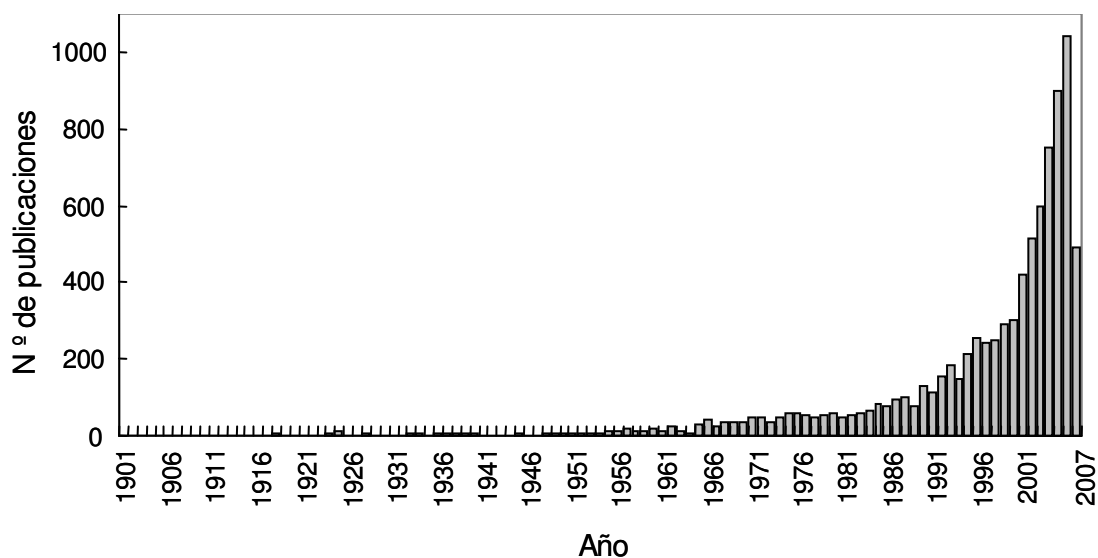


Figura 1. 1. Número de publicaciones referidas a catálisis de oro por año desde 1901 hasta Junio 2007. Extraído de Schifinder Scholar.

El gran interés que existe en la actualidad por mostrar la actividad catalítica del oro queda reflejado en un reciente Review⁷, con más de 400 referencias en las que este metal participa como catalizador. En este sentido, es necesario remarcar que su actividad ha destacado sobre todo

en procesos de hidrogenación, de oxidación selectiva y de adición nucleófila a alquinos.

B. APLICACIONES CATALÍTICAS DEL ORO

1. EL ORO EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

A pesar de que la mayor contribución del oro está vinculada a su empleo en catálisis heterogénea, donde el metal se encuentra soportado, también se han conseguido buenos resultados con el empleo de distintos complejos orgánicos y sales del metal⁸.

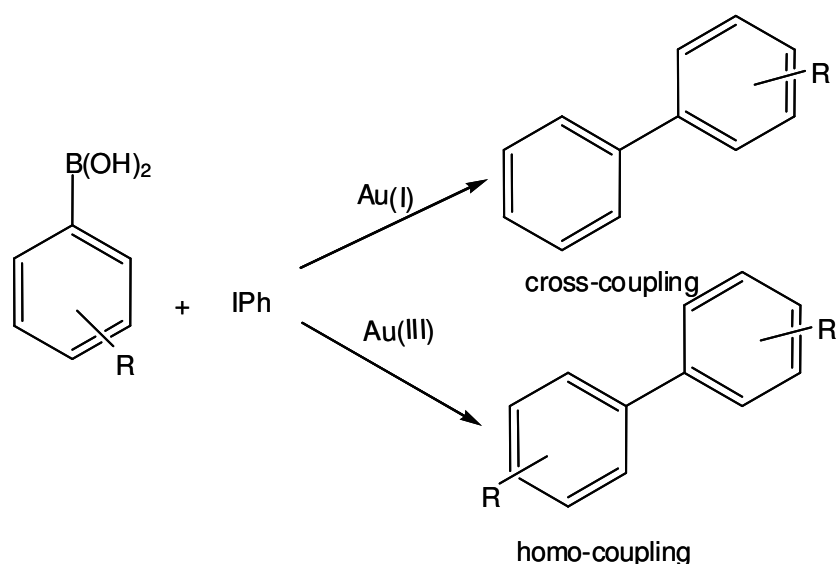
Tal como se ha mencionado anteriormente, el oro ha mostrado tener un papel muy destacado en la adición de distintos nucleófilos a alquinos. De hecho, existe un gran número de reacciones catalizadas por este metal derivadas de la adición inter- e intramolecular de distintos sustratos⁹ a compuestos acetilénicos en fase homogénea.

Desde la adición intramolecular de aminas a alquinos, llevada a cabo por Utimoto y colaboradores¹⁰, se ha descrito también la adición de agua y distintos alcoholes¹¹ al triple enlace, mediante el empleo de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y complejos de Au(I) catiónicos.

Además, distintas sales inorgánicas, en su mayoría de Au(III), han presentado actividad no sólo en reacciones de adición a alquinos sino también en reacciones de adición a alenos y alquenos, dando lugar a la formación de distintos heterociclos con elevados rendimientos¹². De forma similar, complejos de Au(I) catiónicos han permitido llevar a cabo la adición de fenoles, carboxilatos y sulfonamidas a alquenos no funcionalizados¹³.

Por otra parte, es bien conocido que complejos de oro son capaces de catalizar reacciones de formación de enlaces C-C. Un ejemplo de ello, es la reacción de Suzuki, donde el ácido arilborónico es activado para

poder reaccionar consigo mismo (reacción de *homo-coupling*) o bien con el haluro de arilo (reacción *cross-coupling*). Mediante el empleo de complejos de Au(III) y Au(I) con bases de Schiff como ligandos, Gonzalez Arellano y colaboradores¹⁴ mostraron que el metal presentaba actividad en estos procesos, y que la preferencia por una u otra reacción dependía del estado de oxidación del metal. Así, el oro en su estado de oxidación monovalente era capaz de catalizar la formación del producto *cross-coupling*, derivado del ácido aril borónico y del haluro de arilo. En cambio, complejos de Au(III) conducían preferentemente a la formación del producto derivado del *homo-coupling* del ácido arilborónico con una selectividad del 100% (esquema 1.1).



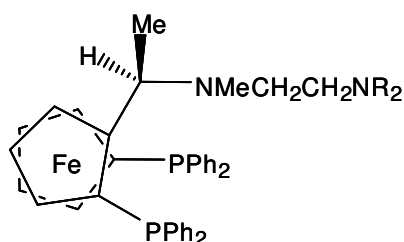
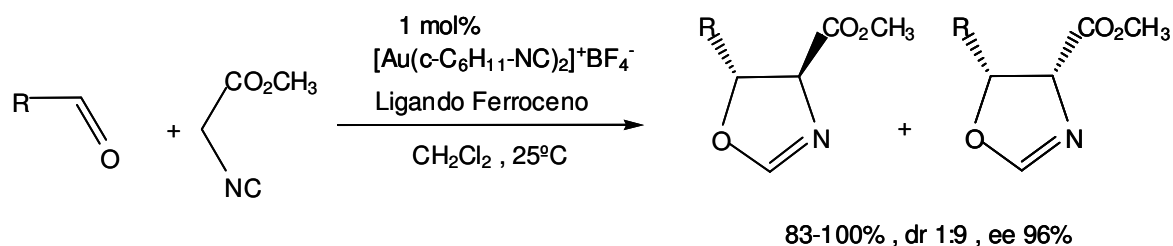
Esquema 1. 1. Productos derivados de la reacción de Suzuki catalizada por complejos de oro.

Esta misma observación, también fue apuntada al emplear complejos homólogos de Au(I) y Au(III) en la reacción de Sonoghasira¹⁵. En este caso, complejos de Au(I) conducían a la formación del producto de reacción derivado del *cross-coupling* de los reactivos (alquino y haluro de arilo), mientras que complejos de Au(III) catalizaban la formación del producto de la reacción de autoacoplamiento del alquino.

Otros complejos de oro han participado activamente en procesos de hidrogenación. Un ejemplo de ello son los complejos Au(III) salen, que han sido empleados en la hidrogenación de distintas olefinas, alcanzando valores de *TOF* del mismo orden e incluso superiores a los obtenidos con complejos homólogos de Pd(II). Estudios cinéticos y experimentales permitieron a Comas-Vives y colaboradores¹⁶ elucidar el mecanismo de esta reacción y conocer la influencia del disolvente en dicho proceso.

Con respecto a las reacciones de oxidación, Shi y colaboradores¹⁷ han descrito la oxidación aeróbica selectiva de alcoholes y aldehídos catalizada por complejos de Au(I). En este caso, la formación *in situ* de un complejo, derivado de la adición de un exceso de ligando aniónico a AuCl, permitió llevar a cabo la reacción de oxidación en presencia de aire.

Por último, existen algunos ejemplos donde se muestra la actividad del oro en catálisis asimétrica. A partir de la condensación aldólica enantioselectiva llevada a cabo con éxito por Ito y colaboradores⁶ (esquema 1.2), la mayoría de ejemplos posteriores están vinculados a procesos del mismo tipo¹⁸, los cuales emplean de forma análoga un ligando ferroceno difosfina como inductor quiral y un complejo catiónico de oro (I).



Esquema 1. 2. Primera condensación aldólica asimétrica catalizada por oro⁶.

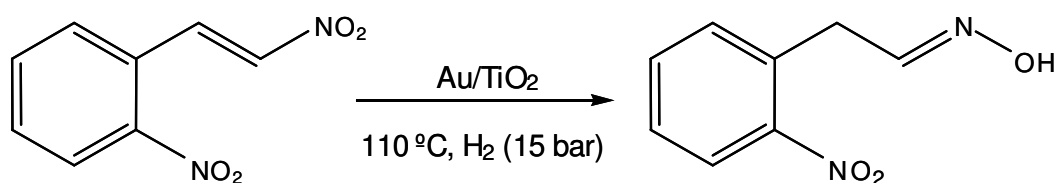
Otros ejemplos que cabe mencionar son la hidrogenación enantioselectiva de alquenos e iminas y la alcoxiciclación enantioselectiva. En el caso de la hidrogenación se ha descrito el empleo de un complejo quiral dinuclear de Au(I) [(R,R)-Me-Duphos], con el que se han obtenido elevados valores de exceso enantiomérico (*ee*) (incluso superiores a los obtenidos con complejos homólogos de paladio e iridio¹⁹). Por otra parte también, la reacción de alcoxiciclación enantioselectiva ha sido catalizada por complejos de Au(I); en este caso con ligandos de tipo ferroceno y fosfina derivados del binol (ligandos *BINAP*). Los valores de *ee* obtenidos en este caso fueron moderados, aunque superiores a los alcanzados por complejos homólogos de Pt²⁰. Recientemente, otros complejos quirales de Au(I) con ligandos fosfina han catalizado otros procesos asimétricos como son la hidroarilación de alenos con indoles²¹, la hidroaminación intramolecular de alenos²² y la hidroalcoxilación de alenos²³.

2. EL ORO EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

El oro soportado ha mostrado tener un papel muy importante en reacciones de hidrogenación y oxidación selectiva, aunque el número de aplicaciones sigue creciendo constantemente en la actualidad.

Desde los resultados obtenidos inicialmente por Bond y Sermón³ en la hidrogenación de alquenos, los esfuerzos han continuado en esta línea describiéndose la hidrogenación de distintas olefinas²⁴, alquinos²⁵ y aldehídos α,β -insaturados²⁶, en condiciones cada vez más suaves.

En este sentido, la reducción quimioselectiva de grupos nitro, catalizada por nanopartículas de oro depositadas sobre titania (Au/TiO_2) ha supuesto un gran avance en este campo. En este caso, el catalizador de oro ha mostrado preferencia por la reducción de este grupo funcional, aún en presencia de otros grupos susceptibles también de ser hidrogenados²⁷. De esta forma, la reducción de nitrocompuestos α,β -insaturados²⁸ permite la obtención directa de oximas, tal como puede apreciarse en el siguiente esquema, lo cual representa una interesante alternativa para la síntesis de estos compuestos.

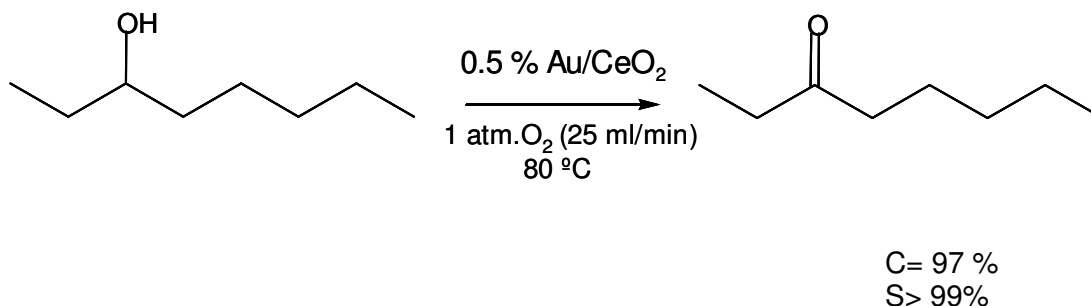


Esquema 1. 3. Reducción selectiva del grupo nitro α,β -insaturado, en presencia de Au/TiO_2 , dando lugar a la formación de la correspondiente oxima.

Tal y como se ha avanzado anteriormente, un proceso muy importante catalizado por este metal y publicado por Haruta y colaboradores²⁹ en 1989, es la oxidación selectiva de CO. En este estudio se puso de manifiesto que nanopartículas de oro soportadas en distintos óxidos (α -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO) eran capaces de catalizar la oxidación selectiva de CO a baja temperatura, incluso a temperaturas inferiores a 0 °C, algo que todavía no se había llegado a observar con otros metales. En este caso, quedó patente la importancia del soporte en la actividad catalítica del metal y por ello a partir de ese momento, otros grupos de investigación extendieron sus estudios al empleo de distintos materiales (en especial α -Fe₂O₃, TiO₂ y CeO₂)³⁰ y procedimientos de síntesis de nuevos catalizadores de oro. La importancia del soporte en el proceso catalítico se aprecia claramente en el empleo de CeO₂ nanocristalino³¹. En este caso, los iones Ce³⁺ presentes en el material intervienen en la adsorción y activación del oxígeno y junto a esto, la existencia de especies Au^{δ+} estabilizadas en el soporte hacen que la actividad alcanzada sea dos órdenes de magnitud superior a la conseguida al emplear CeO₂ convencional.

Por otra parte, catalizadores de oro similares han mostrado una excelente actividad en procesos de oxidación selectiva, tal es el caso de la epoxidación y la oxidación de alcoholes y aldehídos. Con respecto a las reacciones de epoxidación, los mayores esfuerzos se han centrado en la oxidación de propeno, con catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas en distintos TiO₂³². En cuanto a la oxidación de aldehídos³³, los mejores resultados se han obtenido mediante el empleo de un catalizador constituido por nanopartículas de oro soportadas en ceria (convencional y nanocristalina). La combinación de pequeñas nanopartículas metálicas (2-5 nm) y ceria nanocristalina (~ 5 nm) permitió además, llevar a cabo la oxidación aeróbica de alcoholes³⁴ y alcoholes

alílicos³⁵ en ausencia de disolvente. Todo ello condujo a la oxidación de diferentes sustratos con elevados valores de *TON* y *TOF*.



Esquema 1. 4. Oxidación aeróbica de 3-octanol catalizada por Au/CeO₂.

La actividad del metal soportado es también muy importante en procesos que involucran la formación de enlaces C-C. Tal es el caso del catalizador anterior Au/CeO₂ (2-5/~5 nm) que ha sido empleado con éxito en la reacción de *homo-coupling* de distintos ácidos aril borónicos³⁶, en la reacción de Sonoghasira¹⁵, en la síntesis de fenoles a partir de la ciclación de un alquino³⁷ y en la reacción de benzanulación de benciletinil benzaldehído y fenilacetileno³⁸.

Otros dos importantes procesos en los que el metal soportado ha presentado actividad son la formación de H₂O₂³⁹ y la reacción de CO y H₂O para la obtención de CO₂ e H₂ (water gas shift)⁴⁰.

Por último, dentro de esta sección dedicada a las aplicaciones del oro en catálisis heterogénea, cabe destacar los excelentes resultados alcanzados con catalizadores del metal derivados de la inmovilización de distintos complejos sobre soportes silíceos. Como ejemplo de ello, la inmovilización de complejos de oro basados en ligandos carbeno y bases de Schiff sobre los materiales MCM-41 e ITQ-2 ha permitido comprobar la elevada actividad que pueden alcanzar este tipo de catalizadores en reacciones de hidrogenación⁴¹ y formación de enlaces C-C^{14a,16}, tales

como la reacción de *homo-coupling* de ácidos aril borónicos o *cross-coupling* de estos sustratos con haluros de arilo (reacción de Suzuki). Estos resultados, abren sin duda el camino al diseño de nuevos catalizadores heterogéneos de oro.

2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Es necesario remarcar que la gran contribución del oro en catálisis heterogénea está vinculada a la actividad que presentan pequeñas partículas de este metal, de tamaño nanométrico, soportadas en distintos materiales⁷.

Ya en 1971, Turkevitch⁴² describió la formación de nanopartículas de oro en disolución acuosa, empleando citrato sódico como agente reductor de la especie HAuCl_4 . Este procedimiento dio lugar a la formación de nanopartículas de oro de unos 20 nm de diámetro. A partir de ese momento, se han empleado distintos agentes reductores y estabilizantes y se ha variado la relación entre ellos con el fin de obtener nanopartículas de un determinado tamaño⁴³.

De forma general, existen distintos procedimientos establecidos para la síntesis de nanopartículas de oro⁴⁴, pudiendo ser dispersadas en un líquido o soportadas en un sólido.

Para la síntesis de nanopartículas de oro en disolución, se reduce un compuesto precursor, normalmente HAuCl_4 , en presencia de un agente estabilizante, capaz de interaccionar con las nanopartículas metálicas evitando así su aglomeración. Como agente reductor se suele emplear borohidruro sódico (NaBH_4) y como agente estabilizante suele emplearse polivinilpirrolidina (PVP)⁴⁵, alcanotioles⁴⁶, fosfinas⁴⁷, óxidos de fosfina⁴⁸, distintas aminas⁴⁹ y carboxilatos⁵⁰.

Además, la síntesis puede llevarse a cabo también en un sistema bifásico, formado generalmente por tolueno y agua. En este caso, se

emplea junto al agente reductor y estabilizador, un agente de transferencia de fase, que normalmente suele ser una sal de amonio cuaternario⁵¹.

En cuanto a la preparación de nanopartículas de oro soportadas existen distintos procedimientos:

. Impregnación: El soporte es impregnado con una disolución acuosa del precursor de oro, que en la mayoría de los casos suele ser $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁵², aunque también se han empleado las sales de oro (III)⁵³, AuCl_3 y Au_2Cl_6 e incluso el complejo $[\text{Au}(\text{en})_2]_3$ ⁵⁴. A continuación, el soporte impregnado con el metal es secado y calcinado a altas temperaturas⁵⁵ o en su lugar, reducido en presencia de hidrógeno⁵⁶ o de otros agentes reductores como citrato magnésico⁵⁷.

. Intercambio iónico: Se produce un intercambio de protones o cationes del soporte por cationes metálicos de oro, posteriormente el sólido es lavado, secado y reducido⁵⁸.

. Coprecipitación: Se adiciona una disolución que contiene HAuCl_4 y un nitrato metálico a una disolución de carbonato sódico, produciéndose la precipitación simultánea de ambos hidróxidos. Los precipitados son posteriormente secados y calcinados entre 200-800 °C⁵⁹.

. Deposición-Precipitación: El precursor de oro es depositado en presencia de una suspensión acuosa básica del soporte. El pH de la disolución de ácido tetracloroaurico se incrementa mediante la adición de NaOH hasta un valor que puede variar de 6 a 10. Entonces las especies parcialmente hidrolizadas $[\text{Au}(\text{OH})_n \text{Cl}_{4-n}]^-$ ($n= 1-3$) reaccionan con la superficie del soporte para formar $\text{Au}(\text{OH})_3$, que posteriormente será reducido en un tratamiento posterior⁶⁰. El tamaño final de las

nanopartículas no depende exclusivamente de la etapa de reducción, sino también del valor de n alcanzado en la síntesis, aumentando este a valores de pH altos.

. Deposición en fase de vapor: Este método es muy similar al anterior, la diferencia radica en este caso en la ausencia de disolvente. Para ello, el precursor de oro, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ es calentado a $33\text{ }^\circ\text{C}$, evaporándose de forma gradual y adsorbiéndose en el soporte de elevada superficie. Posteriormente el material es calcinado en el rango de $200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ ⁶¹.

. Grafting: El método de injertado (*grafting*) consiste en hacer reaccionar un complejo de oro con la superficie de un soporte, dando lugar a especies capaces de ser transformadas posteriormente en especies activas. Así compuestos como $[\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{NO}_3)_3$ o $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ pueden llegar a ser dispersados sobre diferentes óxidos e hidróxidos⁶².

. Adsorción de disoluciones coloidales: Una disolución coloidal de oro, generalmente acuosa, puede ser adsorbida sobre un soporte de elevada superficie mediante simple agitación a temperatura ambiente. A continuación, el soporte es filtrado, lavado y secado a vacío o a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Este método ha sido utilizado con éxito en la adsorción de disoluciones coloidales acuosas estabilizadas con polivinilalcohol (PVA), polivinilpirrolidina (PVP) y cloruro de tetrahidroximetil fosfonio (THPC) sobre soportes como Al_2O_3 , TiO_2 o carbón activo, dando lugar a la formación de nanopartículas de oro soportadas de tamaños muy similares a los presentes en la disolución coloidal inicial⁶³.

Es importante destacar que pequeños cambios en el tamaño de las nanopartículas de oro, dan lugar a variaciones en la estructura electrónica de las mismas y esto es algo que queda reflejado en la aparición de distintos colores. El color puede variar desde lila claro hasta

rojo rubí, dependiendo no solo del tamaño sino también del soporte empleado⁵⁷.

La formación de nanopartículas de oro puede observarse fácilmente mediante espectroscopia UV-Visible ya que aparece una banda muy característica entre 500-600 nm (figura 1.2.), denominada banda de plasmón superficial (*surface plasmon band*), debida al confinamiento cuántico de los electrones en una superficie esférica de tamaño nanométrico⁶⁴.

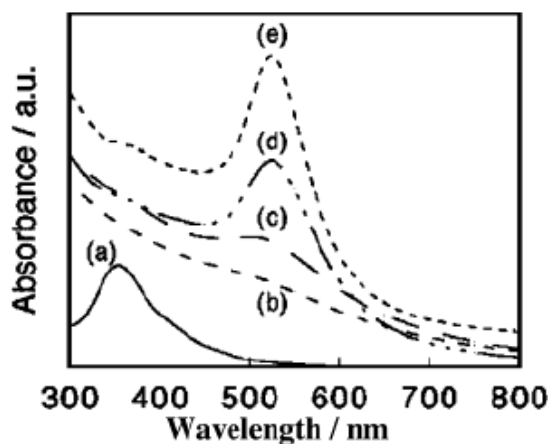


Figura 1. 2. Espectro UV-Vis de: (a) $[\text{AuCl}_4^-]$, (b) $[\text{AuCl}_4^-]$ en presencia de estabilizador (dodecanotiol), (c), (d) y (e) aparición de nanopartículas de oro a 150, 190 y 230 °C respectivamente. Extraída de la ref. 64 b.

Dado que las propiedades catalíticas del metal dependen sensiblemente del tamaño de estas partículas metálicas, es importante determinar el tamaño medio de éstas. Para ello, se suele recurrir generalmente a la Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)⁶⁵ que como se muestra en la figura 1.3, permite obtener la distribución de tamaños presentes en la muestra.

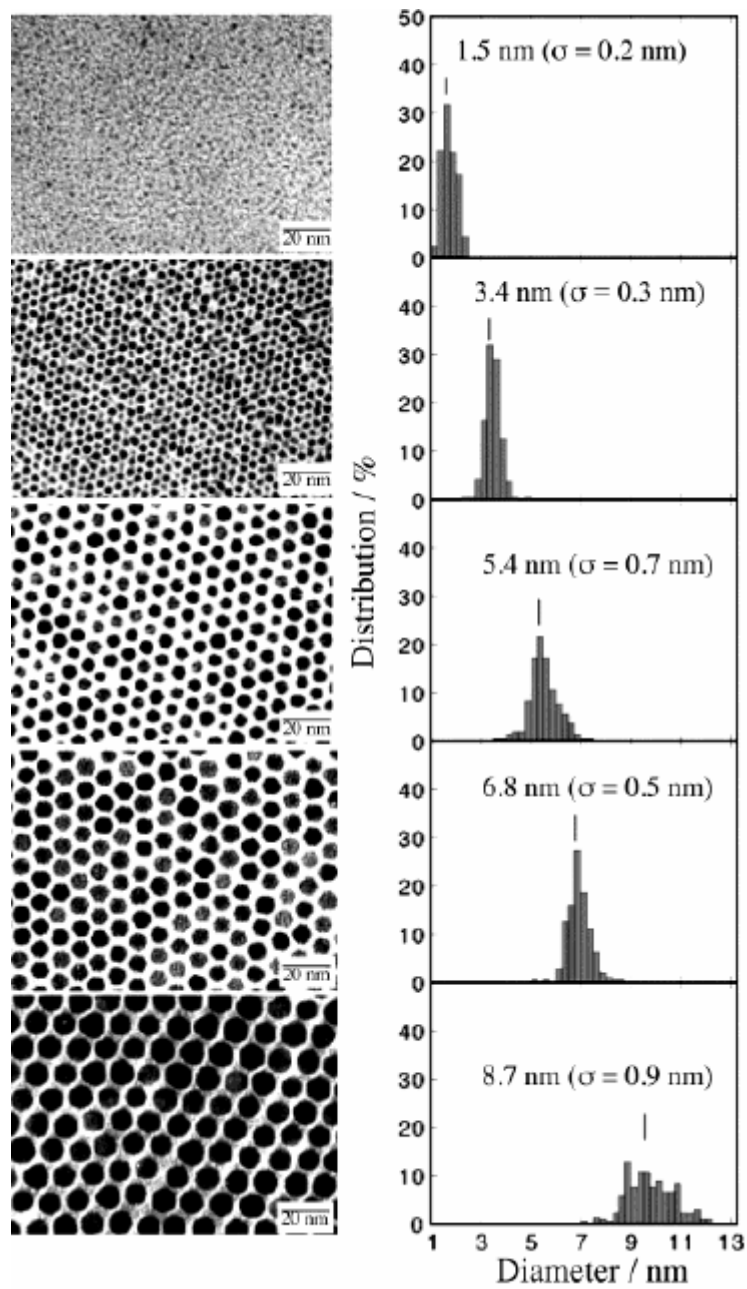


Figura 1. 3. Imágenes TEM de nanopartículas de oro de distinto tamaño. A la derecha, histogramas de tamaño obtenidos en cada caso. Extraída de la ref. 64 b.

2.2. QUITOSÁN, UN BIOPOLÍMERO NATURAL COMO AGENTE REDUCTOR/ESTABILIZADOR DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

En 1718, Helcher⁴³ describió que el almidón era capaz de estabilizar pequeñas partículas de oro solubles en agua; aunque hasta mucho tiempo después, no se reconoció de forma general la capacidad que poseían los polímeros para estabilizar nanopartículas de oro.

Los polímeros más empleados en la estabilización de nanopartículas de este metal suelen ser polivinilpirrolidina (PVP) y polietilenglicol (PEG). En relación con estos polímeros se han descrito distintos procedimientos experimentales para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de oro⁶⁶. De entre ellos cabe destacar dos: a) el primero consiste en la reducción *in situ* de la sal de oro disuelta en la matriz polimérica⁶⁷ y b) el segundo método (menos empleado), consiste en llevar a cabo la polimerización de la matriz alrededor de las nanopartículas de oro⁶⁸.

Para la reducción del metal en estos procesos se suele emplear también NaBH_4 ⁶⁹. Incluso se ha comprobado como $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a reflujo de metanol/agua en la presencia de PVP da lugar a la formación de nanopartículas de oro⁷⁰.

Por otra parte, se ha visto también que otros polímeros de origen biológico son capaces de actuar como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas. Entre ellos se encuentra el quitosán, que además de ser empleado como estabilizador de nanopartículas de oro⁷¹ y paladio⁷² es capaz de reducir al propio metal en ausencia de un agente reductor⁷³.

A pesar de que el mecanismo por el cual tiene lugar la reducción del metal no está completamente elucidado, se apunta la posibilidad de que los grupos CH_2OH y NH_2 presentes en la estructura del biopolímero puedan ser los responsables de esta actividad.

El quitosán es un heteropolímero constituido por unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina (figura 1.4), que puede encontrarse en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos. Sin embargo su mayor fuente de producción es la hidrólisis de la quitina (segundo polisacárido en abundancia después de la celulosa) en medio alcalino, usualmente hidróxido sódico o potásico y a altas temperaturas⁷⁴. La proporción relativa entre sus dos componentes fija el grado de acetilación que en última instancia, controla algunas propiedades del polímero, como son su solubilidad y sus propiedades ácido-base⁷⁵. Sus propiedades vienen definidas pues, por el contenido en residuos N-acetilglucosamina (GlcNAc) presentes en la cadena polimérica. La determinación del contenido en residuos N-acetilglucosamina se puede llevar a cabo mediante distintos métodos, entre los cuales podemos destacar la espectroscopia infrarroja⁷⁶ y la espectroscopia de RMN⁷⁷.

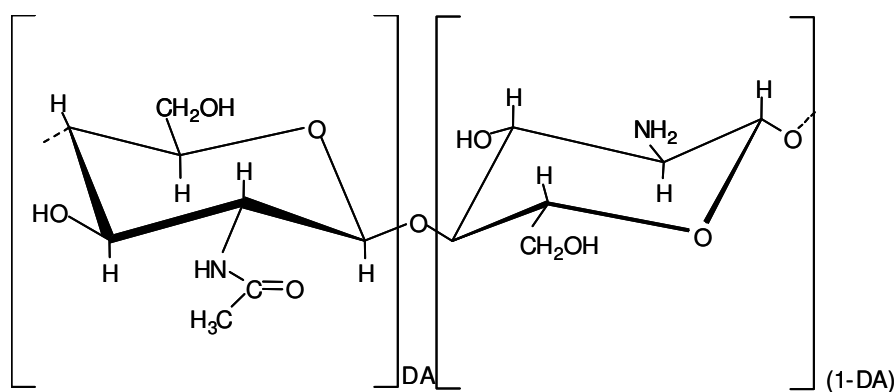


Figura 1. 4. Estructura del quitosán

El grado de acetilación, normalmente, se designa con las siglas DA (degree acetylation), aunque también se puede encontrar como FA (fracción molar de residuos GlcNAc) o como grado de desacetilación DD (deacetylation degree) y viene definido como:

siendo,

GlcN: glucosamina

GlcNAc: N-acetilglucosamina

$$DA = \frac{[GlcNAc]}{[GlcNAc + GlcN]} \times 100 \quad \text{Ec. 1. 1}$$

La presencia de grupos amino en su estructura, explica su comportamiento en soluciones ácidas y su afinidad por los iones metálicos. En este sentido, se ha propuesto que la adsorción del metal en el quitosán puede tener lugar fundamentalmente mediante tres mecanismos: quelatación del metal, atracción electrostática o formación de pares iónicos.

Aunque por el momento la interpretación de las interacciones moleculares es muy controvertida; tanto en el caso del oro⁷⁸ como en el caso de otros metales como platino⁷⁹ y paladio⁸⁰ se ha propuesto una interacción basada en la atracción electrostática entre el metal y los grupos amino; algo que también puede ser extendido a otros metales como cromo⁸¹, molibdeno⁸² o vanadio⁸³.

Por último, es necesario destacar que el quitosán no se ha empleado únicamente como reductor y estabilizador de nanopartículas, sino que además se ha empleado como soporte de distintos cationes metálicos (Cu^{II}, Pd^{II}, Co^{II}...) e incluso de complejos orgánicos; llegando a participar en un gran número de reacciones que involucran oxidaciones⁸⁴, hidrogenaciones⁸⁵ y formación de enlaces C-C⁸⁶.

Como ejemplo, destaca la actividad del catalizador híbrido quitosán-paladio soportado sobre sílice^{80a}. Con este catalizador se llevó a cabo la hidrogenación de nitrobenceno, 1-hexeno, ácido acrílico, cloronitrobenceno, cloroanilina, y ciclohexanona. En la versión asimétrica del proceso, se obtuvieron elevados valores de enantioselectividad (99% ee) en la hidrogenación de acetofenona^{80b}.

II. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS

A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La adición directa de amoníaco y aminas (primarias y secundarias) a alquenos y alquinos constituye el método más eficaz para la síntesis de moléculas con enlaces C-N en su estructura, que cuentan con una elevada actividad biológica⁸⁷.

Termodinámicamente, la adición de aminas a alquenos es ligeramente exotérmica⁸⁸ (la energía libre para la adición de NH_3 a $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ se estima $\Delta G \sim -17$ kJ/mol). Sin embargo, existe una elevada barrera de activación ocasionada por la repulsión electrónica, entre el par de electrones del nitrógeno y la nube electrónica del enlace π , que tiene lugar con la aproximación de los sustratos⁸⁹.

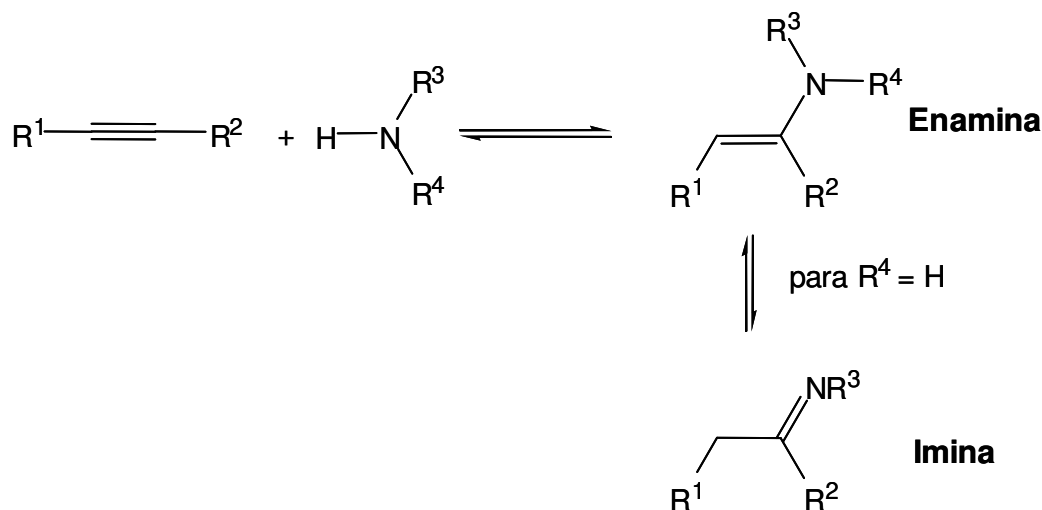
En principio, no es posible vencer esta barrera de activación únicamente con elevadas temperaturas ya que debido al valor negativo de la entropía del proceso, el equilibrio de la reacción puede desplazarse hacia los reactivos de partida a consecuencia del aumento de temperatura. Por este motivo es indispensable el empleo de un catalizador para llevar a cabo las reacciones de hidroaminación⁹⁰.

A pesar de que los alquenos son más accesibles y económicos que los alquinos, llevar a cabo la reacción de hidroaminación con un alqueno es bastante complejo y hasta el momento inviable a nivel industrial, debido en parte, a que se requieren ingentes cantidades (incluso estequiométricas) de catalizador para vencer la elevada energía de activación.

En cambio, los alquinos son mejores donores π y presentan un menor impedimento estérico, dado que poseen un sistema π cilíndrico a la vez que átomos de C (con hibridación sp) más nucleófilos. En definitiva,

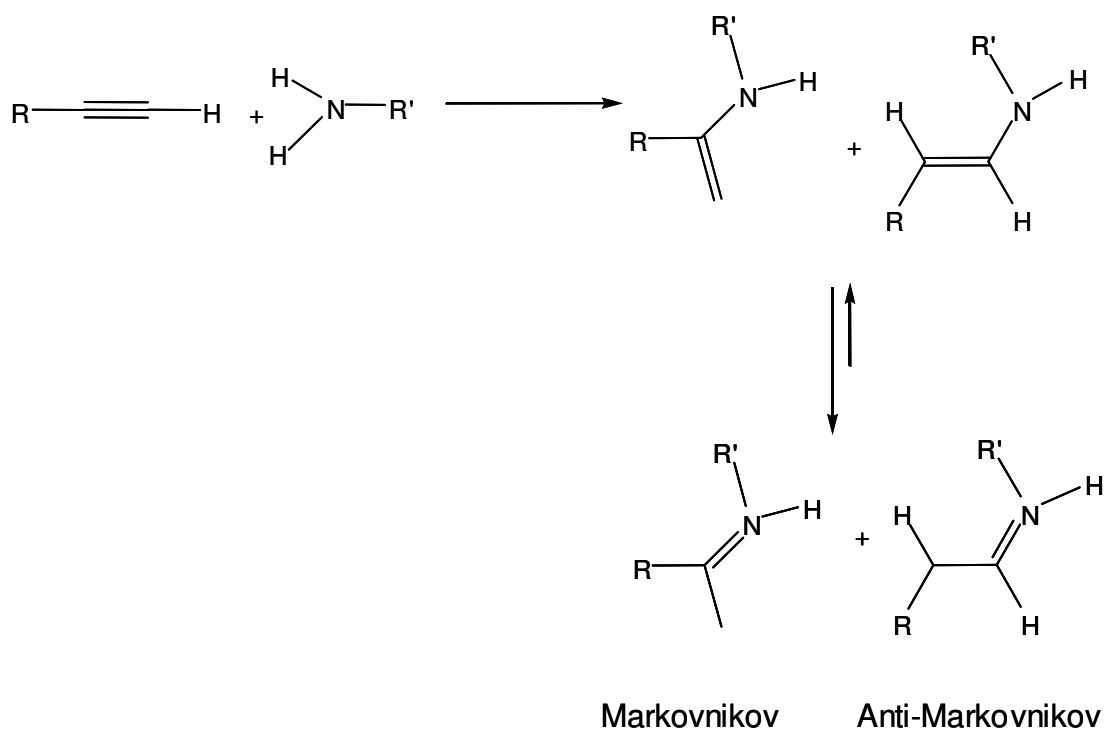
resulta más sencillo llevar a cabo la reacción de hidroaminación con estos sustratos que con un alqueno. De hecho, al considerar la adición de NH_3 a acetileno y etileno, se observa como el primer caso es el más favorecido termodinámicamente, al ser un proceso más exotérmico ($\sim -70 \text{ KJ/mol}$)⁹¹.

La hidroaminación de alquinos da lugar a la formación de iminas y enaminas, esquema 1.5, que pueden ser reducidas, en un paso posterior, para la obtención de aminas.



Esquema 1. 5. Adición de aminas a alquinos: reacción de hidroaminación.

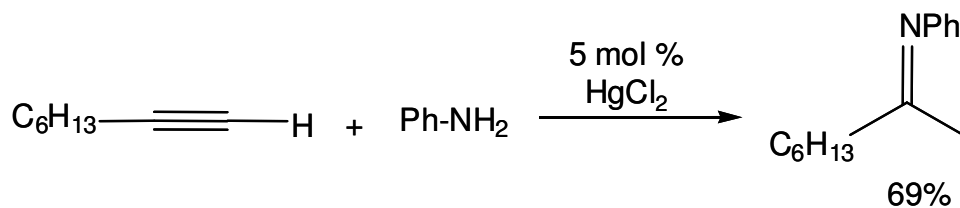
Tal como puede observarse en el esquema 1.6, las enaminas y/o iminas obtenidas derivan de la adición Markovnikov y anti-Markovnikov de la amina al enlace rico en electrones.



Esquema 1. 6. Adición Markovnikov y anti-Markovnikov de una amina primaria a un alquino terminal en presencia de un catalizador.

1. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

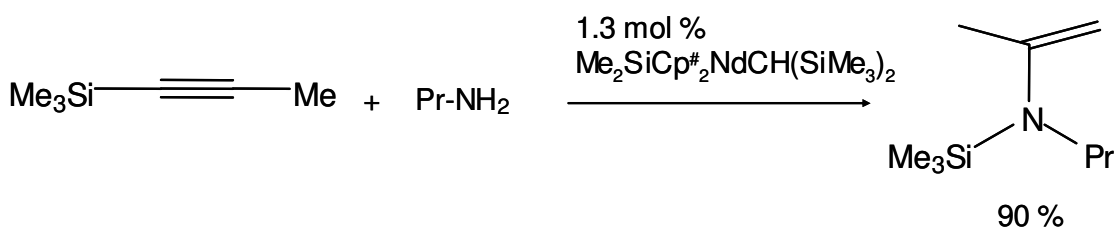
Los primeros trabajos aparecidos en la bibliografía relativos a la adición de aminas aromáticas a alquinos terminales, se llevaron a cabo empleando altas presiones y/o temperaturas y en presencia siempre de un catalizador. Los catalizadores más empleados para llevar a cabo este proceso eran las sales $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ ⁹², e incluso, tal como propusieron Barluenga y colaboradores⁹³, las sales de mercurio, HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.



Esquema 1. 7. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por HgCl_2 .

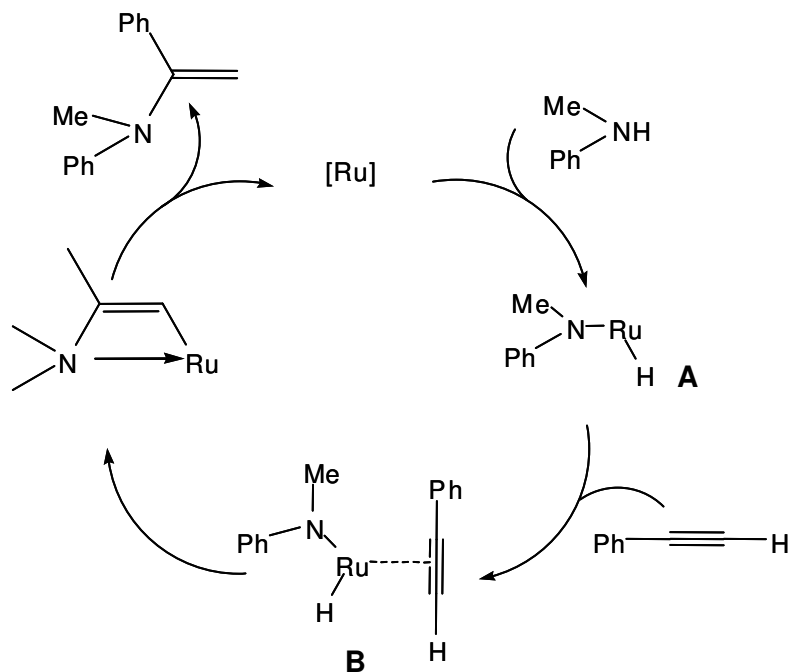
Hasta la fecha, los mejores resultados se habían obtenido precisamente con estas sales de mercurio y talio; metales que tenían como contrapartida su elevada toxicidad.

Posteriormente, se emplearon complejos con lantánidos y actínidos para llevar a cabo tanto la hidroaminación intramolecular de alquinos⁹⁴ como la hidroaminación de alquinos internos con distintas aminas⁹⁵.



Esquema 1. 8. Reacción de hidroaminación de un alquino interno con n-propilamina catalizada por un organolantánido.

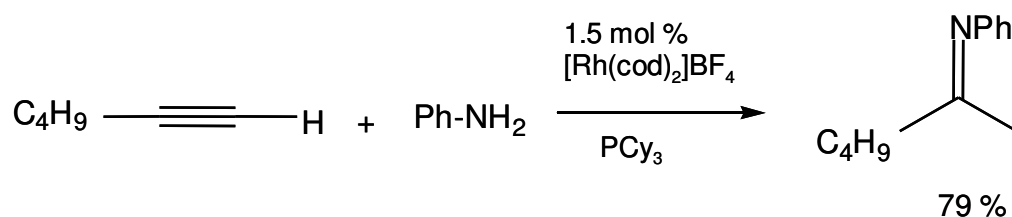
En este caso, el limitado número de sustratos que pueden ser transformados con estos metales, unido a las extremas condiciones anhidras/anaeróbicas que requiere la utilización de este tipo de complejos, impidió que se desarrollaran procedimientos sintéticos más generales que conllevaran el empleo de estos catalizadores.



Esquema 1. 10. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroaminación de alquinos y N-metilanilina catalizada por el complejo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

En relación con este trabajo, Wakatsuki⁹⁹ consiguió mejores resultados al emplear junto con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ tres equivalentes de distintos ácidos o sales de amonio. En estas condiciones, el rendimiento de la reacción se veía incrementado hasta más de un 80%. El problema era que únicamente se alcanzaban buenos resultados con alquinos aromáticos ya que el rendimiento descendía hasta un valor del 20% al emplear alquinos alifáticos.

Por otra parte, Beller¹⁰⁰ empleó el complejo comercial $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ para llevar a cabo la reacción de hidroaminación entre distintos alquinos y anilina, pero observó que para conseguir elevados rendimientos era necesario el empleo de tres equivalentes de triciclohexilfosfina (PCy_3) con respecto a la cantidad inicial de Rh(I) (esquema 1.11).

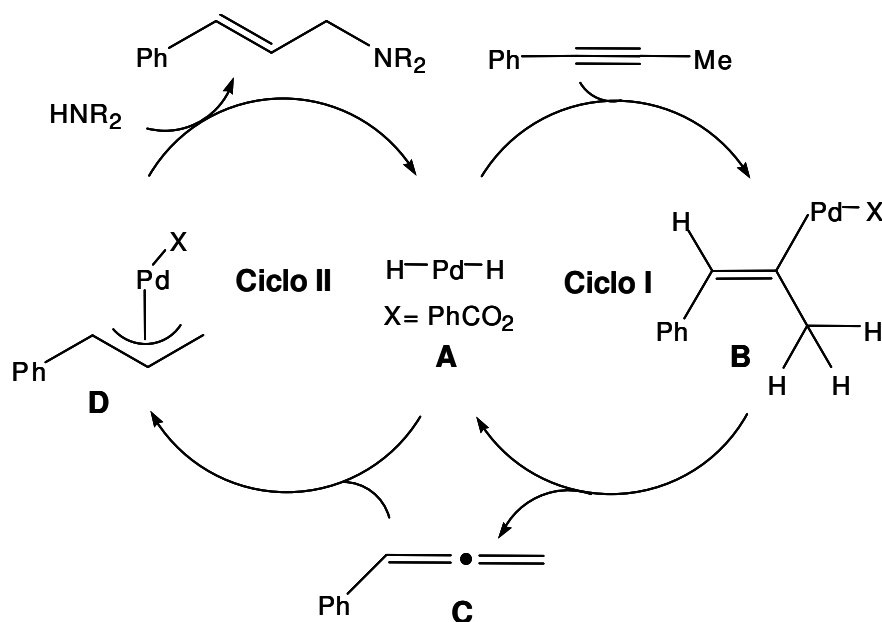


Esquema 1. 11. Reacción de hidroaminación de 1-hexino con anilina catalizada por un complejo de rodio en presencia de un ligando fosfina.

Aunque con este sistema la reacción podía transcurrir a temperatura ambiente, solo se obtenían buenos resultados con alquinos alifáticos.

Lo contrario ocurría con el paladio, ya que Yamamoto y colaboradores¹⁰¹ describieron la reacción de hidroaminación entre alquinos aromáticos (en posición interna) y distintas aminas secundarias con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. En este caso, era necesario emplear un 5% del catalizador y un 10% de ácido benzoico para formar la especie catalíticamente activa, tal como puede observarse en el esquema 1.12.

El ciclo catalítico propuesto en este caso, se inicia con la formación de la especie hidruro metálico (A), que una vez coordinada con el alquino daría lugar a la formación de la especie intermedia (B). Mediante una β -eliminación esta especie podría dar lugar a la aparición del fenil aleno (C) y de la especie activa (A) (ciclo I). Ambas especies podrían dar lugar a la formación de la especie intermedia (D), que reaccionaría con la amina para dar lugar a la correspondiente enamina (ciclo II).



Esquema 1. 12. Mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación catalizada por un complejo de paladio en presencia de ácido benzoico.

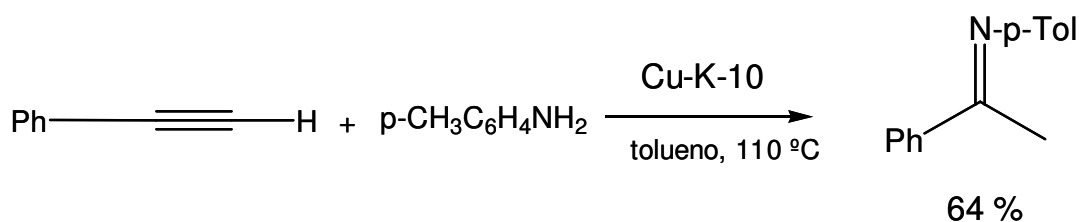
2. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Müller y colaboradores¹⁰² llevaron a cabo la reacción de hidrogenación intramolecular de alquinos empleando la zeolita BEA intercambiada con metales tales como Cu(I), Rh(I) y Zn(II); mientras que Richmond¹⁰³ empleó un catalizador basado en la inmovilización sobre sílice de complejos de paladio.

Con respecto a la hidrogenación intermolecular de alquinos, cabe destacar el trabajo de Ganapati y colaboradores¹⁰⁴, quienes emplearon Montmorillonita K-10¹⁰⁵ como soporte de distintos metales (Cu, Zn, Pd, Co, Ni y Mn). La montmorillonita es una arcilla, un material de carácter ácido, formada por una capa octaédrica de aluminio situada entre dos capas tetraédricas de silicio. La carga negativa que imparte el aluminio

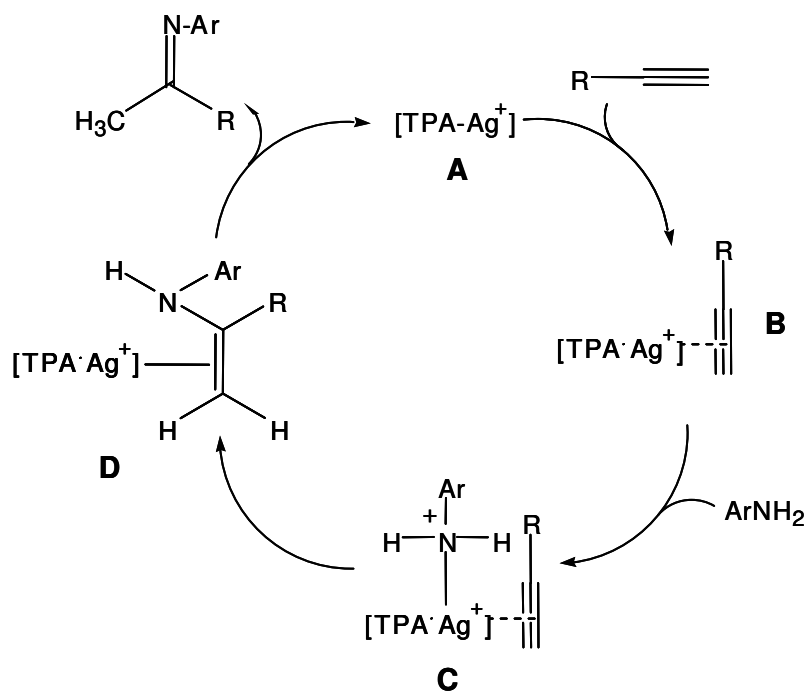
está compensada por la presencia de cationes tales como K^+ , Na^+ y Ca^+ que pueden ser fácilmente intercambiados.

Con este tipo de catalizadores los mejores resultados se obtuvieron empleando largos tiempos de reacción (20 h), elevadas temperaturas ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) y un 10% en peso del catalizador Cu-K-10.



Esquema 1. 13. Reacción de hidroaminación entre 1-fenilacetileno y 4-metilanilina.

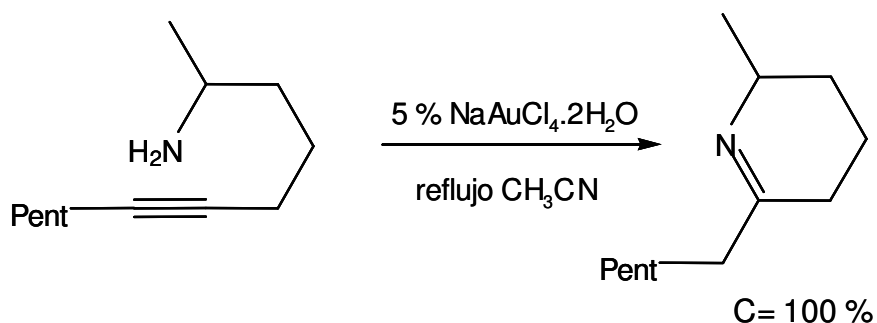
Más recientemente se ha empleado un catalizador de plata y ácido tungstofosfórico (AgTPA)¹⁰⁶, con el que se han obtenido buenos resultados en la reacción de hidroaminación intermolecular de distintos alquinos y aminas. La presencia del heteropoliácido es indispensable para conseguir elevados valores de actividad, ya que éste participa en la formación de la especie activa del proceso. Como puede observarse en el esquema 1.14, esta especie cargada positivamente (A), interaccionaría con el alquino dando lugar a un complejo catiónico (B). Previa a la formación del enlace C-N (D), tendría lugar la interacción de la amina con el centro metálico (C). Finalmente, mediante una reacción de eliminación reductiva se conseguiría la correspondiente imina y la regeneración de la especie activa.



Esquema 1. 14. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroaminación de alquinos catalizada por un catalizador de plata y ácido tungstofosfórico.

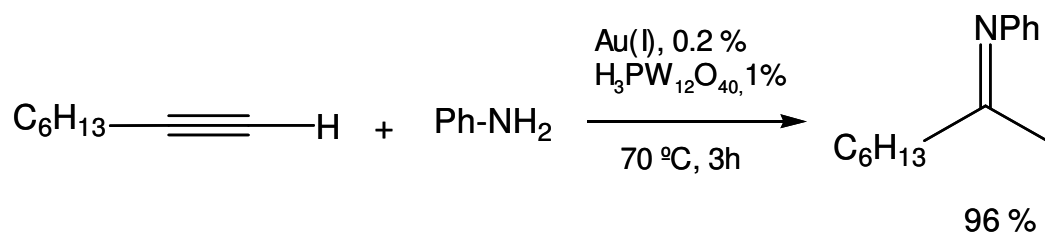
B. EL ORO EN LA HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS

Desde que Utimoto y colaboradores describieron que la sal de Au(III) $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$, era capaz de catalizar la adición intramolecular de aminas a alquinos (esquema 1.15), la gran mayoría de trabajos aparecidos a continuación se basa en el ataque nucleófilo de la amina al triple enlace presente en la misma molécula¹⁰⁷.



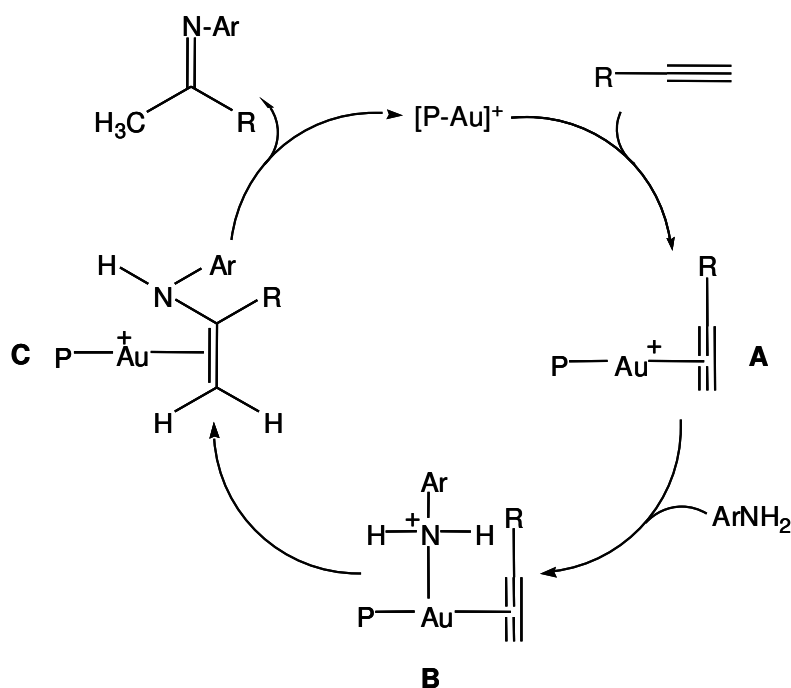
Esquema 1. 15. Ejemplo de hidroaminación intramolecular de alquinos catalizada por $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la versión intermolecular, Mizhusima y colaboradores¹⁰⁸ publicaron en 2003 la reacción de hidroaminación entre distintos alquinos y aminas aromáticas catalizada por un complejo de Au(I). En este caso, el complejo necesitaba de un promotor ácido para llevar a cabo la reacción. De hecho, cuando la reacción entre fenilacetileno y 4-bromoanilina se llevaba a cabo únicamente con el catalizador de oro, no se observaba el correspondiente producto de hidroaminación. En cambio, el rendimiento era del 97%, en tan sólo dos horas, en presencia del heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. De esta forma, se encontró que el sistema idóneo para llevar a cabo el proceso requería de una relación 1:5 Au(I): promotor (esquema 1.16).



Esquema 1. 16. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por el sistema Au(I)/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Tal como puede observarse en el esquema 1.17, los autores proponen un mecanismo de reacción donde la especie catiónica, $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$, generada por protonólisis de $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCH}_3$, sería la especie activa que interacciona con el alquino (A). A continuación, el ataque de la amina podría tener lugar a través de un ataque nucleófilo directamente a una de las dos posiciones del alquino o con más probabilidad el ataque podría tener lugar sobre el centro metálico formando un complejo intermedio (B). A continuación, la amina se adicionaría al alquino para formar una enamina (C), la cual a través de una reacción de eliminación reductiva generaría la imina y regeneraría el catalizador.



Esquema 1. 17. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidrogenaminación intermolecular de alquinos catalizada por el sistema $\text{Au}(\text{I})/\text{HPA}$.

III. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS

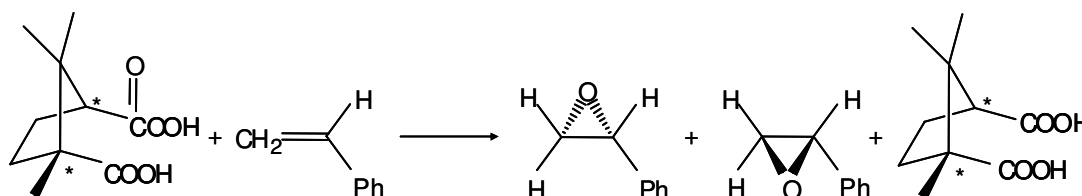
A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Los epóxidos quirales son importantes intermedios en la síntesis de moléculas enantioméricamente puras y más concretamente en la síntesis de compuestos biológicamente activos¹⁰⁹.

En este contexto, la epoxidación asimétrica catalizada por complejos metálicos es una herramienta muy útil y poderosa para la obtención de epóxidos quirales tanto a nivel industrial como a nivel académico. De hecho, en la actualidad es posible epoxidar una gran variedad de dobles enlaces (ésteres α,β -insaturados, alcoholes alílicos y alquenos no funcionalizados) eligiendo bien el catalizador metálico.

1. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

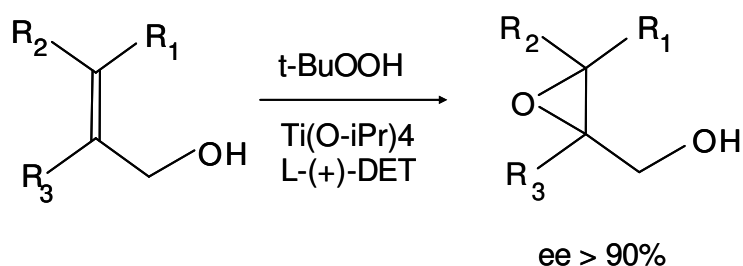
Haciendo un poco de historia, en 1965 el grupo de investigación de Henbest llevó a cabo la primera epoxidación enantioselectiva, no catalizada, empleando como oxidante un peroxiácido quiral¹¹⁰, en cantidades estequiométricas. Con este sistema llegaron a obtener un valor máximo de *ee* del 10% (esquema 1.18).



Esquema 1. 18. Epoxidación de estireno con ác. (+)-monoperoxicanfórico.

Ya en la década de los 70, varios grupos de investigación descubrieron la habilidad de los catalizadores metálicos y alquil hidroperóxidos para generar epóxidos¹¹¹; aunque la versión asimétrica del proceso se debe fundamentalmente a Sharpless.

Efectivamente, el primer trabajo sobre catálisis enantioselectiva en reacciones de epoxidación apareció en 1980 y pertenece a Sharpless y colaboradores¹¹². Sharpless publicó que un complejo de Ti (IV) y tartrato de dietilo (como inductor quiral), catalizaba la epoxidación enantioselectiva de alcoholes alílicos con *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) con una elevada enantioselectividad (>90%)¹¹³ resolviendo de esta forma una parte del problema en la epoxidación asimétrica de dobles enlaces (esquema 1.19).



Esquema 1. 19. Sistema de Sharpless en la epoxidación de alcoholes alílicos.

A partir de este momento, Sharpless trabajó intensamente en otros metales de transición además del Ti (IV), tales como el Mo(V)¹¹⁴ y V(V)¹¹⁵, introduciendo nuevos ligandos quirales y desarrollando sistemas de epoxidación asimétrica más eficaces.

Con el sistema de Sharpless, se obtienen rendimientos químicos y valores de *ee* elevadísimos. Pero, sin embargo, los *TON* obtenidos son bastante bajos; lo cual supone una clara desventaja para este sistema. Precisamente este hecho ha estimulado el interés de otros muchos grupos de investigación en la búsqueda de catalizadores más eficaces.

Otra importante limitación de este sistema es que no es posible obtener elevados niveles de actividad y estereoselectividad con olefinas no funcionalizadas; lo cual restringe sobremanera la aplicabilidad de este sistema en la obtención de epóxidos quirales.

La razón por la que el sistema de Sharpless funciona eficazmente con olefinas funcionalizadas, radica en la presencia del grupo $-OH$; ya que este grupo va a tener un papel crucial en la coordinación con el metal y en la estereoselección¹¹⁶, tal como puede observarse en la figura 1.5. Para epoxidar olefinas no funcionalizadas es necesario recurrir a otros sistemas alternativos basados en ligandos tipo porfirinas y otros ligandos conocidos como salen.

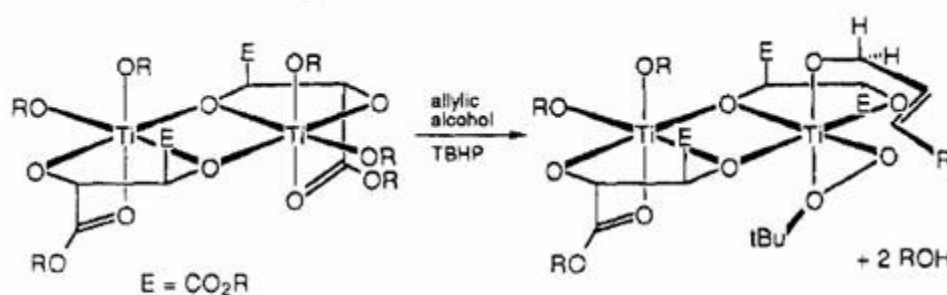


Figura 1. 5. Sistema Ti (IV)-tartrato-t-BuOOH-olefina. Extraída de la ref. 120.

Construir un ligando porfirina es costoso, debido en parte a la estructura planar Π -conjugada de la porfirina, que no permite la presencia de carbonos estereogénicos en las posiciones, C₁'', C₂'', C₈ y C₈', más cercanas al metal; dado que estas posiciones están comprometidas en mantener la conjugación del sistema (figura 1.6). En complejos metálicos con ligandos tipo porfirina ha trabajado mucho Groves, llegando a obtener en muchos casos buenos *ee*¹¹⁷.

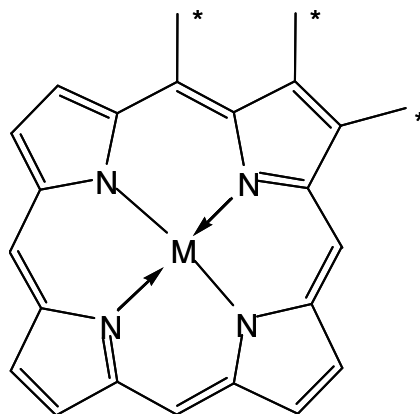


Figura 1. 6. Ligando tipo porfirina.

Por otra parte, en 1990 Jacobsen¹¹⁸ y Katsuki¹¹⁹ anunciaron de forma paralela e independiente la epoxidación de olefinas con un elevada enantioselectividad empleando un catalizador quiral de tipo manganeso (III)salen [salen: (N,N'-bis(saliciliden)etilendiamina)]¹²⁰. El descubrimiento de este tipo de complejos fue muy importante dado que estos catalizadores eran capaces de inducir enantioselectividad únicamente a través de interacciones no enlazantes con la olefina, aumentando considerablemente el campo de acción o aplicabilidad del catalizador.

En contraposición con las porfirinas, los ligandos tipo salen son más accesibles desde un punto de vista sintético; de hecho, existe una auténtica librería de este tipo de ligandos construida con vistas a optimizar la estructura del catalizador¹²¹. En este caso y a diferencia de las porfirinas, los centros estereogénicos están mucho más cerca del centro metálico y por tanto, del sustrato a epoxidar. Para propósitos industriales, los catalizadores Mn-salen son catalizadores de preferencia, no sólo porque son sencillos de obtener, sino también porque el Mn(III) es un metal relativamente no tóxico.

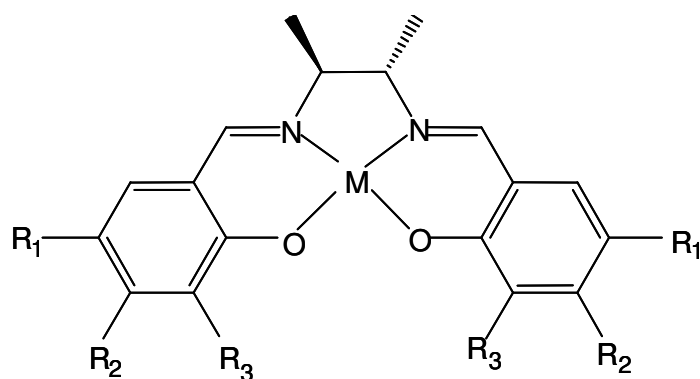
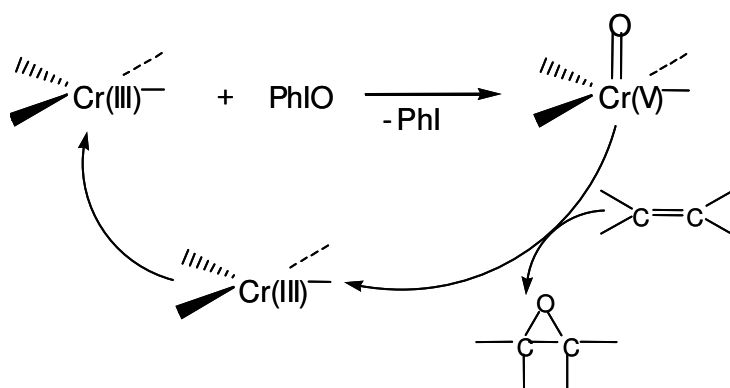


Figura 1. 7. Estructura de los ligandos tipo salen.

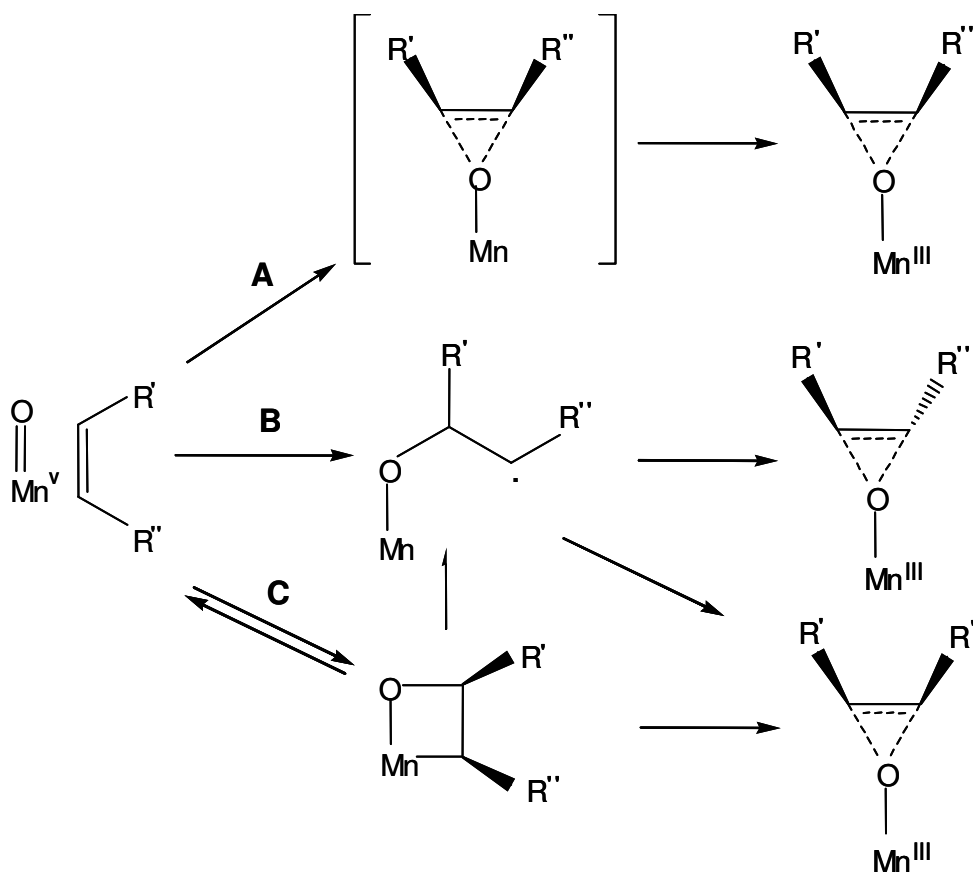
Aunque no se ha podido aislar la especie activa que interviene en la epoxidación de la olefina debido a su elevada inestabilidad, se considera que los complejos Mn^V -oxo ($Mn^V=O$) son las especies responsables de esta actividad catalítica¹²². Esto se ha considerado así por analogía con otros oxocomplejos $Cr^V=O$ salen, que sí han podido ser aislados y caracterizados¹²³ y que además han sido capaces de epoxidar alquenos¹²⁴ de forma estequiométrica (esquema 1.20).



Esquema 1. 20. Posible mecanismo de epoxidación enantioselectiva empleando el sistema Jacobsen-Katsuki con un catalizador de Cr(III).

Con respecto al mecanismo de epoxidación enantioselectiva con el sistema Jacobsen-Katsuki¹²⁵, se especula con la posibilidad de que la

reacción de epoxidación pueda tener lugar a través de un proceso concertado¹²⁶ (A), de un intermedio radicalario¹²⁷ (B), o mediante un intermedio manganoxetano¹²⁸ (C), tal como puede observarse en el esquema 1.21.



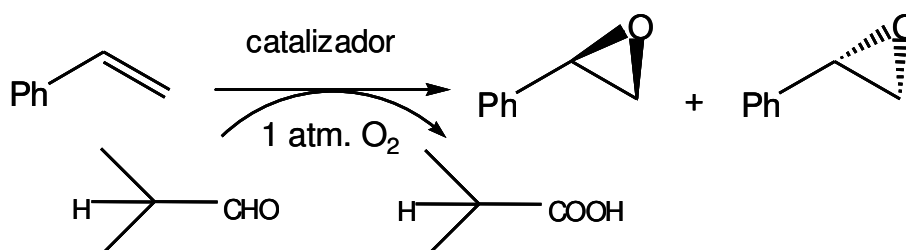
Esquema 1. 21. Posibles mecanismos de epoxidación enantioselectiva empleando el sistema Jacobsen-Katsuki.

Por último, es necesario remarcar que los mejores resultados, en la epoxidación enantioselectiva de olefinas no funcionalizadas, se han obtenido empleando derivados quirales de complejos salen manganeso con oxidantes tales como PhIO o NaOCl acuoso, este último bajo condiciones de transferencia de fase.

En relación con el oxidante empleado, es necesario indicar que desde un punto de vista medioambiental, el H₂O₂ es después del O₂ un

oxidante de preferencia dado que produce H_2O como producto final. Por ello uno de los retos más ambiciosos en catálisis asimétrica es desarrollar catalizadores capaces de epoxidar asimétricamente con cualquiera de estos oxidantes.

A pesar de que existen ya algunos trabajos que involucran el empleo de H_2O_2 en la epoxidación asimétrica de olefinas terminales (no funcionalizadas)¹²⁹ con buenos resultados, existen pocos ejemplos donde se emplee oxígeno en este tipo de procesos¹³⁰ y en la mayoría de los casos se precisan cantidades estequiométricas de aldehído (isobutiraldehído o butiraldehído), como agente reductor, para llevar a cabo la reacción de oxidación. Además, los resultados de actividad y enantioselectividad obtenidos con estos sistemas son, hasta el momento, inferiores a los obtenidos mediante el empleo de otros oxidantes.



Esquema 1. 22. Epoxidación enantioselectiva empleando oxígeno molécula catalizada por un complejo salen de Co(II).

Un ejemplo de ello, lo aportan Kureshy y colaboradores¹³¹ que han descrito la epoxidación aeróbica y asimétrica de distintas olefinas no funcionalizadas empleando un exceso de isobutiraldehído (esquema 1.22). Dicha reacción es catalizada por un complejo de Co(II)salen, con el que se han podido obtener moderadas conversiones y *ee* no superiores al 60%.

2. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Desde la síntesis de oligopéptidos en fase sólida, publicada por Merrifield¹³², muchos grupos de investigación han desarrollado catalizadores heterogéneos, con objeto de emplearlos en reacciones de epoxidación enantioselectiva y recuperarlos fácilmente del medio de reacción mediante filtración para su posterior reutilización.

La síntesis de catalizadores heterogéneos para la epoxidación de olefinas se ha basado fundamentalmente en la inmovilización de un catalizador homogéneo activo sobre distintos soportes sólidos, tales como polímeros orgánicos¹³³, soportes inorgánicos tales como zeolitas y materiales mesoporosos¹³⁴, dendrímeros¹³⁵, catalizadores bifásicos fluorados¹³⁶ e incluso catalizadores que se aproximan mucho en características a aquellos homogéneos como lo serían los líquidos iónicos a temperatura ambiente¹³⁷.

Un ejemplo de ello es la inmovilización del conocido catalizador de Jacobsen (complejo Mn(III)salen) en el material mesoporoso MCM-41 y en las zeolitas laminares ITQ-2 e ITQ-6 (figura 1.8). En este caso se modificó la posición axial y ecuatorial del complejo original con la introducción de un doble enlace unido covalentemente al soporte, el cual se había funcionalizado previamente con grupos alcoxitioles¹³⁸.

Los distintos catalizadores heterogéneos mostraron una elevada actividad y enantioselectividad permitiendo alcanzar elevados *TON* en la reacción de epoxidación de distintas olefinas no funcionalizadas.

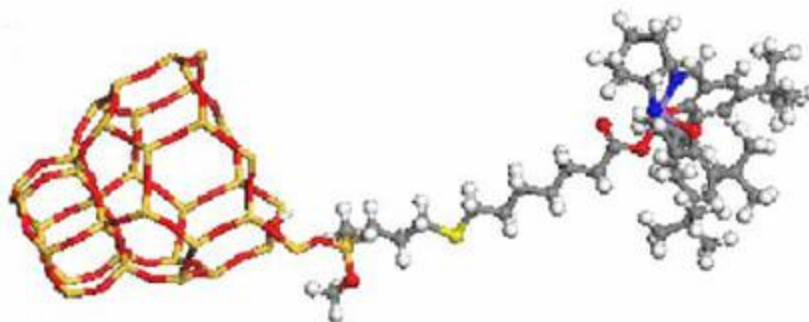


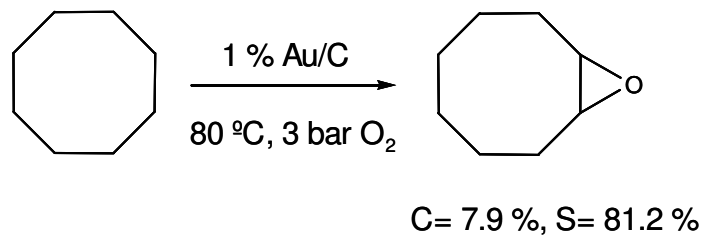
Figura 1. 8. Simulación molecular del complejo Mn(III)salen inmovilizado a través del ligando situado en posición axial sobre la superficie de la zeolita ITQ-2.

B. EL ORO EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

Tal como se ha comentado anteriormente, la mayor aportación del oro como catalizador en este tipo de procesos está vinculada a la oxidación de propeno. Para ello se han empleado distintos tipos de catalizadores basados en nanopartículas del metal soportadas en diferentes materiales¹³⁹, siendo el TiO_2 el soporte más empleado hasta el momento.

Haruta y colaboradores³² fueron los primeros en llevar a cabo la epoxidación de propeno catalizada por Au/TiO_2 empleando para ello una mezcla de O_2 e H_2 .

Más tarde se demostró como el H_2 podía ser sustituido por pequeñas cantidades de tert-butilhidroperóxido¹⁴⁰ (TBHP), capaces de iniciar el proceso catalítico con la generación de radicales que activaran el O_2 . De esta forma, se han llegado a obtener epóxidos del ciclohexano, estireno, *cis*-estilbena, cicloocteno, metilciclohexeno y *trans*-estilbena (esquema 1.23).



Esquema 1. 23. Epoxidación de cicloocteno con O₂ catalizada por Au/C en ausencia de disolvente.

Junto a estos ejemplos no existen precedentes de la versión asimétrica del proceso.

IV. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS

A. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

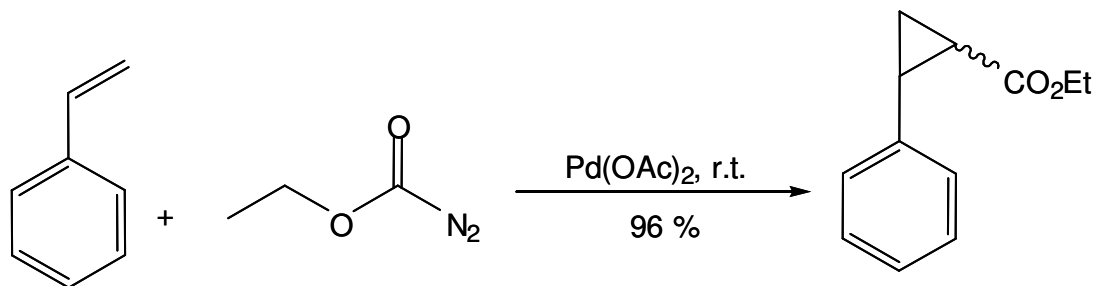
Los ciclopropanos son estructuras de gran interés en química orgánica ya que forman parte de compuestos con actividad biológica¹⁴¹ y terapéutica¹⁴². Ello explica que se haya dedicado un gran esfuerzo en desarrollar sistemas o procedimientos para la síntesis estereoselectiva de estos compuestos cíclicos¹⁴³.

La reacción de Simmons-Smith es la ruta orgánica tradicional empleada para obtener ciclopropanos por reacción de un carbenoide con un alqueno. En este caso, la reacción se activa por ultrasonidos, formándose un carbenoide o complejo zinc-ioduro¹⁴⁴:

Una ruta alternativa es la que ofrece la catálisis homogénea con diazocompuestos en presencia de complejos metálicos de Co, Ru, Rh y Cu. En relación con esto, hay que apuntar que ya en 1966, Nozaki y colaboradores¹⁴⁵ emplearon un catalizador de cobre (II) para llevar a cabo la reacción de ciclopropanación. Fue precisamente a partir de ese momento cuando diversos grupos de investigación se interesaron en la preparación de catalizadores similares basados en el mismo metal¹⁴⁶.

Años más tarde, Salomon y Kochi, encontraron en la sal de cobre, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, un catalizador muy activo para llevar a cabo la reacción de ciclopropanación¹⁴⁷ de distintas olefinas. Además, observaron que un diazocompuesto (empleado como fuente de iones carbeno) era el responsable de la reducción de $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$, tal como anteriormente había observado Witting al emplear CuCl_2 ¹⁴⁸. Este hecho apoyaba la hipótesis que el $\text{Cu}(\text{I})$ era la especie catalíticamente activa.

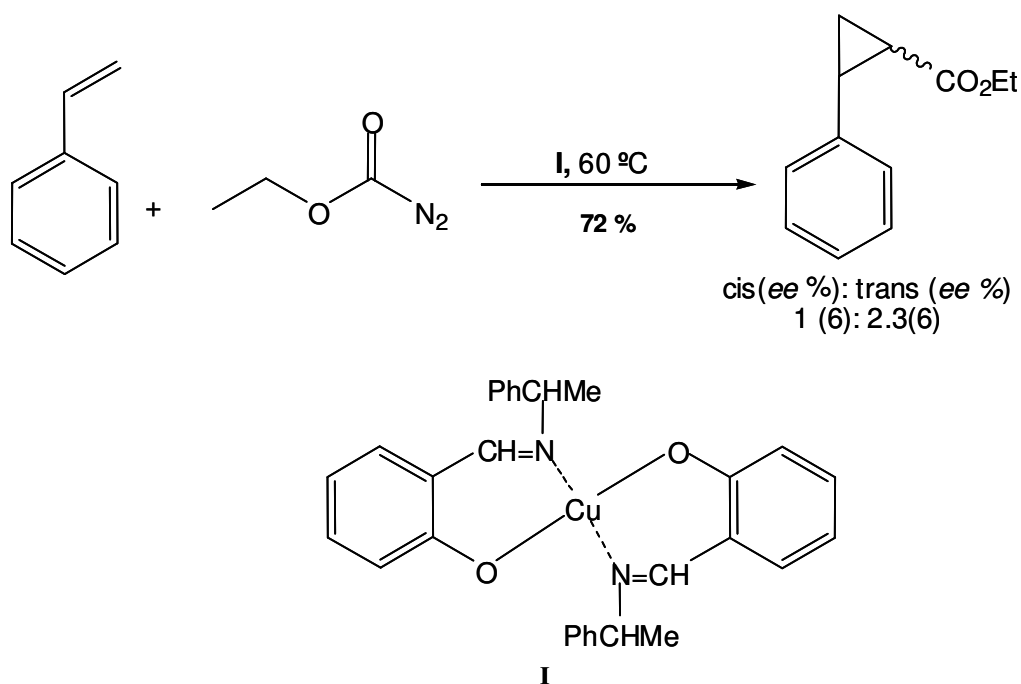
Más tarde, Fischer y Dötz mostraron como el proceso podía ser además catalizado también con el empleo de otras sales metálicas de cromo, molibdeno y volframio¹⁴⁹. Continuando en la búsqueda de nuevos metales activos en la reacción de ciclopropanación, Teyssie y colaboradores¹⁵⁰, emplearon paladio(II)¹⁵¹ y rodio (II)¹⁵².



Esquema 1. 24. Reacción de ciclopropanación catalizada por Pd(OAc)₂.

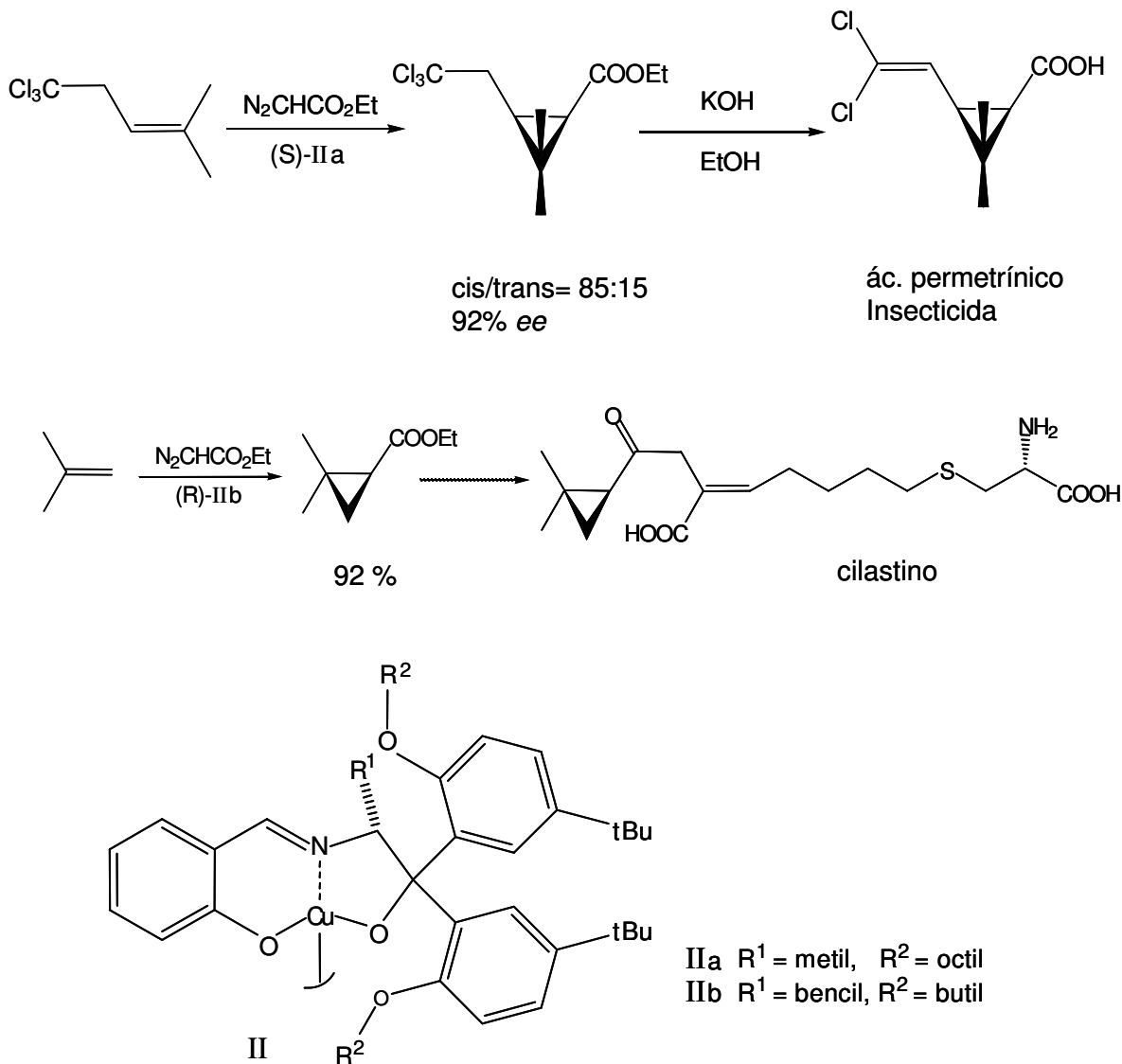
1. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Inspirándose en esta serie de trabajos pioneros, Nozaki y colaboradores¹⁵³ intentaron llevar a cabo la versión asimétrica del proceso. Para ello emplearon distintos complejos quirales de cobre, con los que obtuvieron bajos valores de enantioselectividad (esquema 1.25).



Esquema 1. 25. Primer ejemplo de reacción de ciclopropanación asimétrica catalizada por un complejo quiral de Cu(II).

Por otra parte, variaciones en la estructura del ligando hicieron posible que Aratani y colaboradores consiguieran aumentar la enantioselectividad del proceso¹⁵⁴. De hecho con el catalizador II que se muestra en el esquema 1.26, consiguieron obtener ciclopropanos partiendo de olefinas di- y trisustituidas con ee superiores al 90%. Este mismo catalizador se emplea en la producción industrial de un ciclopropanocarboxilato intermedio en la síntesis del ácido permetrínico (potente insectida) y de cilastino, una enzima inhibidora de la degradación del antibiótico *iminipenem*.

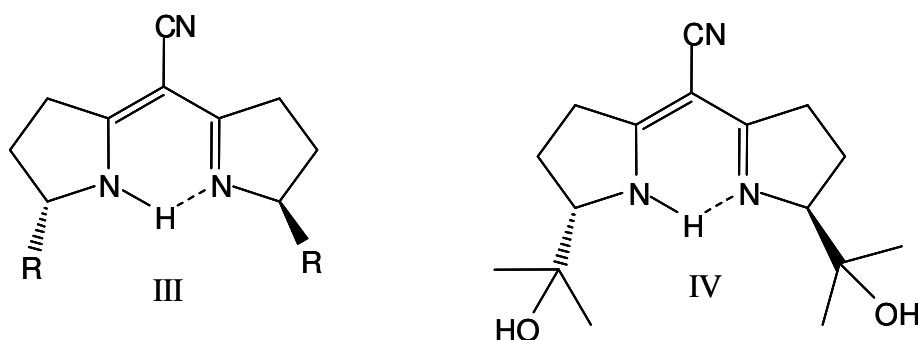


Esquema 1. 26. Catalizadores empleados por Aratani y colaboradores para llevar a cabo el proceso de ciclopropanación enantioselectiva en la síntesis del ácido permetrínico y de cilastino.

A pesar de los buenos resultados conseguidos con el catalizador desarrollado por Aratani, se continuó en la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos capaces de llevar a cabo la ciclopropanación asimétrica de distintas olefinas de forma todavía más eficaz.

En este sentido, Pflatz y colaboradores¹⁵⁵ dieron a conocer en 1986 una nueva clase de ligandos, los denominados *C*₂-symmetric semicorrins (cuya estructura general puede observarse en el esquema 1.27); con los que se han podido preparar numerosos complejos con un gran número de metales, tales como Co(II), Rh(I), Ni(II), Pd(II) y Cu(II). De todos ellos,

el ligando IV es el que ha dado lugar a mayores valores de enantioselectividad.



Esquema 1. 27. (III) Estructura de la familia de ligandos conocida como “C2-symmetric semicorrins” empleados en reacciones de ciclopropanación asimétrica. (IV) Ligando con el que se han alcanzado los valores de ee más elevados.

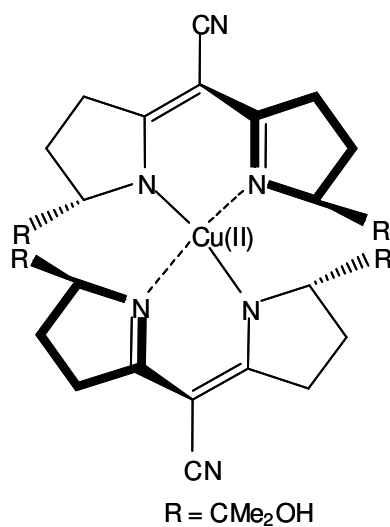


Figura 1. 9. Catalizador quiral con el que se obtuvieron elevados valores de ee en la reacción de ciclopropanación con olefinas disustituidas.

Por otra parte, con el complejo que se muestra en la figura 1.9, se obtuvieron excesos enantioméricos superiores a los obtenidos con el catalizador de Aratani (esquema 1.26), partiendo de olefinas terminales

y disustituidas. A pesar de esto, el catalizador de Aratani continuó siendo el más efectivo en la ciclopropanación de olefinas trisustituidas.

Años más tarde, Evans y colaboradores llevaron a cabo la ciclopropanación asimétrica de olefinas terminales con una elevada enantioselectividad, empleando distintos complejos de Cu(I) basados en ligandos de tipo bis(oxazolona) (BOX)¹⁵⁶ (figura 1.10).

El trabajo de Evans causó una pequeña revolución en el campo de la catálisis asimétrica y los ligandos BOX fueron rápidamente adaptados para preparar complejos similares, por ser fácilmente accesibles y sobre todo por inducir elevados valores de enantioselectividad (superiores a 99%) cuando se unían a Cu(I) y Cu(II). A veces incluso se preparaban *in situ*, adicionando de forma independiente la sal, el ligando, los reactivos y el disolvente.

También Lowenthal y Masamune¹⁵⁷ obtuvieron elevados valores de enantioselectividad al emplear un complejo de Cu (I), con el ligando VI (esquema 1.28) con el que obtuvieron ee comparables a los obtenidos con el catalizador de Aratani.

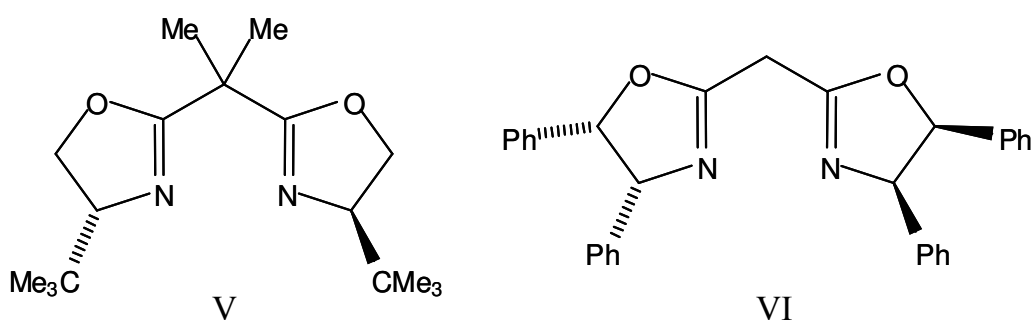
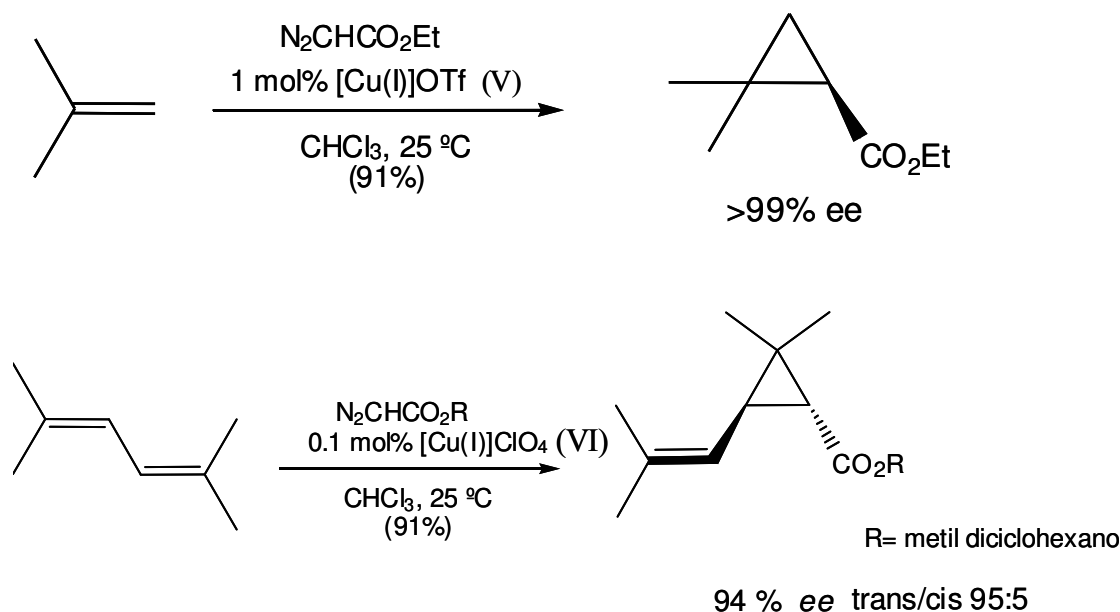


Figura 1. 10. Ligandos BOX empleados en la síntesis de complejos de Cu(I) con los que se han alcanzado los valores de enantioselectividad más elevados.



Esquema 1. 28. Reacciones de ciclopropanación catalizadas por complejos catiónicos de Cu(I).

Pero no solo se han obtenido buenos resultados con complejos de cobre, también a través del empleo de complejos quirales de Co(II) y Ru(II)¹⁵⁸ se han conseguido elevados valores de enantioselectividad.

De hecho, Nishiyama y colaboradores¹⁵⁹ llevaron a cabo la reacción de ciclopropanación de estireno con distintos diazocompuestos, empleando para ello complejos quirales de Ru(II)pybox. El empleo de este catalizador dio lugar a ciclopropanocarboxilatos con elevados valores de enantioselectividad y selectividad hacía el isómero *trans* cuando se empleaban olefinas monosustituidas. Además se consiguió aislar el complejo carbeno intermedio derivado de la reacción entre el diazoacetato y el complejo inicial (figura 1.11). Esto permitió estudiar la transferencia del enlace carboalcoxicarbeno a la molécula de estireno.

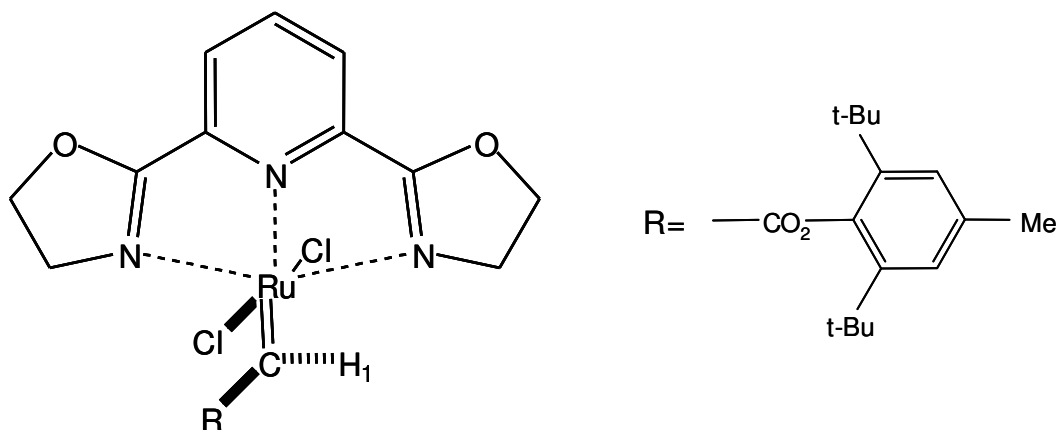


Figura 1. 11. Intermedio de reacción aislado y caracterizado mediante ¹H-RMN por el grupo de Nishiyama.

Doyle y colaboradores¹⁶⁰ han publicado también la preparación de catalizadores quirales y dinucleares de Rh(I) empleando como ligandos diversos enantiómeros del ácido piroglutámico.

En este caso los catalizadores Rh₂(5*R*-MEPY)₄ y Rh₂(5*S*-MEPY)₄ también dieron buenos resultados de enantioselectividad. Esto fue atribuido a la proximidad de los centros estereogénicos del ligando con la posición de coordinación vacante de los átomos de rodio, figura 1.12.

En general, los catalizadores dinucleares de rodio no son tan eficientes en las reacciones de ciclopropanación intermolecular como lo son los complejos de cobre, a pesar de que existen algunas excepciones¹⁶¹.

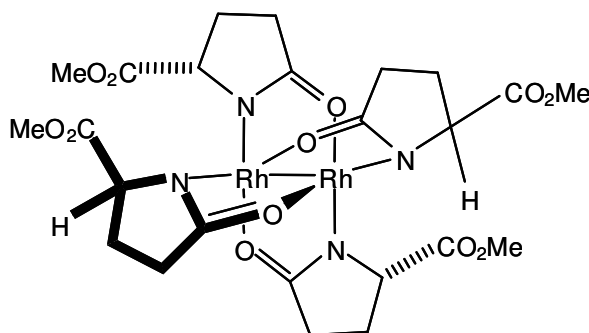
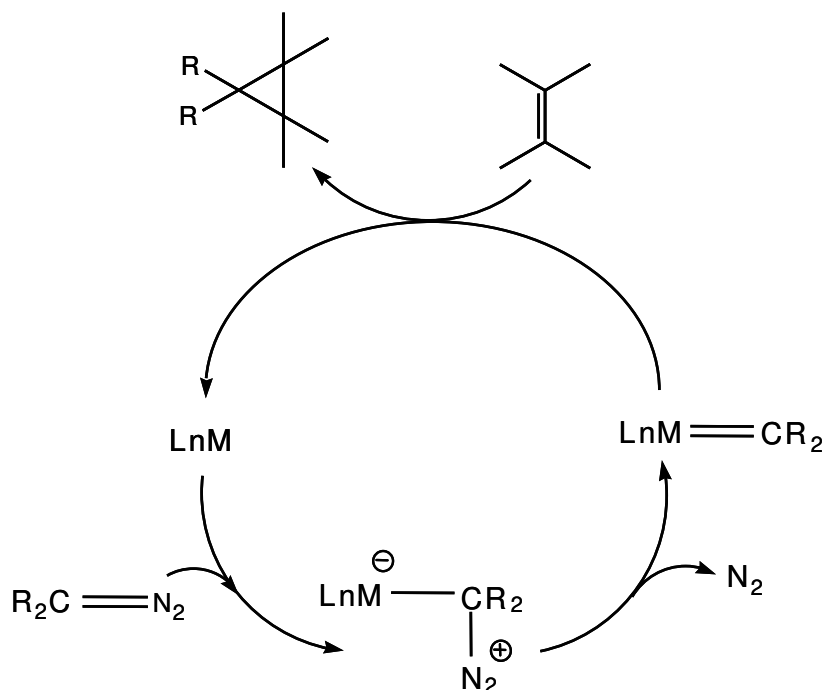


Figura 1. 12. Complejo quiral dinuclear de rodio, Rh₂(5*S*-MEPY)₄.

El mecanismo más apoyado en la reacción de ciclopropanación, radica en la formación de un complejo metal-carbeno que reacciona con la olefina para obtener finalmente el cicloprano, tal y como puede observarse en el siguiente esquema.



Esquema 1. 29. Mecanismo de ciclopropanación a través de la formación de un complejo intermedio metal-carbeno.

2. CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los mejores resultados alcanzados en la ciclopropanación asimétrica de olefinas están vinculados al empleo de complejos metálicos solubles en el medio de reacción. Por ello, al igual que en casos anteriores la heterogenización de catalizadores activos en ciclopropanaciones asimétricas está basada en la inmovilización de estos complejos sobre distintos soportes.

Fraile y colaboradores¹⁶², llevaron a cabo la inmovilización de complejos de cobre basados en ligandos bis(oxazolona) en distintas arcillas. La mayor actividad se consiguió al emplear Laponita, pero en general los resultados obtenidos, aunque alentadores, eran aún bastante inferiores a los conseguidos en catálisis homogénea.

Estos resultados mejoraron cuando Mandoli y colaboradores¹⁶³ emplearon poliestireno para llevar a cabo la inmovilización de complejos del mismo tipo. De esta forma llegaron a obtenerse valores de *ee* superiores al 90% con olefinas disustituidas.

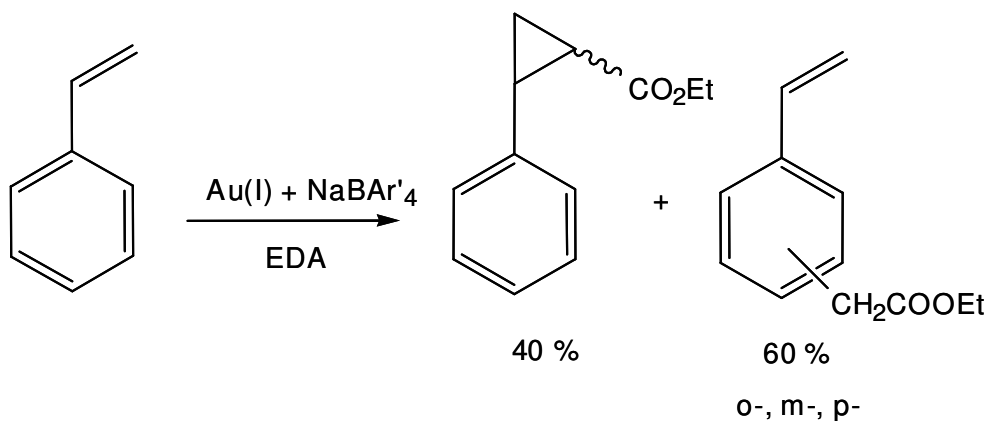
Otros complejos de cobre¹⁶⁴, rutenio¹⁶⁵ y rodio¹⁶⁶ fueron inmovilizados sobre sílice¹⁶⁷ y distintas zeolitas¹⁶⁸, con los que se han conseguido buenos resultados catalíticos pero siempre con resultados inferiores a los obtenidos en catálisis homogénea.

De forma similar, Chungu Xia y colaboradores¹⁶⁹ sintetizaron una serie de catalizadores de cobre, basados en la inmovilización de salicilaldehídos sustituidos sobre el quitosán. El empleo del biopolímero quiral, permitió evaluar la enantioselectividad del proceso, obteniéndose valores de *ee* inferiores al 20%.

B. EL ORO EN REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN DE OLEFINAS

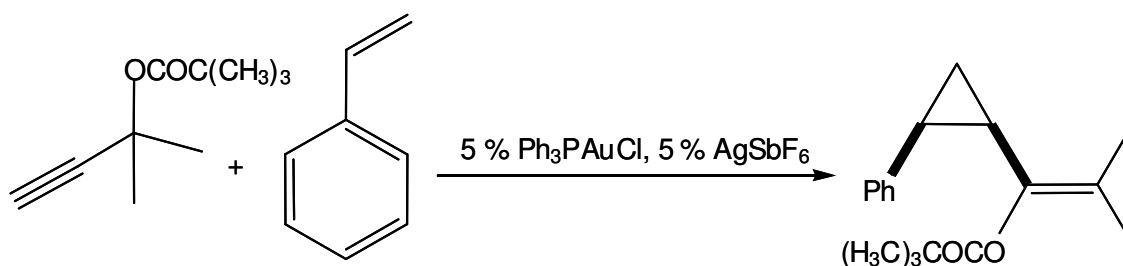
Recientemente, Fructos y colaboradores¹⁷⁰ han llevado a cabo la reacción de ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo, empleando un complejo de Au(I) en presencia de una cantidad equimolar de NaBAR₄, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato. Como resultado observaron la formación no sólo de los correspondientes ciclopropanocarboxilatos, sino además de tres productos mayoritarios,

derivados de la inserción en posición *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático del grupo $-\text{CHCO}_2\text{Et}$ (esquema 1.30).



Esquema 1. 30. Reacción de ciclopropanación entre estireno y EDA catalizada por el sistema catalítico $\text{Au(I)}/\text{NaBAR}'_4$.

También complejos catiónicos de Au(I) , basados en ligandos fosfina, han mostrado actividad en la reacción de ciclopropanación entre olefinas y ésteres de propargilo¹⁷¹. De hecho, Toste y colaboradores mediante el empleo de un 2.5-5% de catalizador y la misma cantidad de AgSbF_6 (actuando como cocatalizador), obtuvieron una serie de vinilciclopropanos con rendimientos superiores al 60%.



Esquema 1. 31. Reacción de ciclopropanación entre estireno y propargil pivalato catalizada por el sistema catalítico $\text{Au(I)}/\text{AgSbF}_6$.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Schmidbaur H., *Naturwiss. Rundsch.*, **1995**, 48, 443.
- ² a) Bond G. C., *Gold Bull.*, **1972**, 5, 11; b) Hashmi A. S. K., *Gold Bull.*, **2004**, 37, 51.
- ³ Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 444.
- ⁴ Hutchings G. J. *J. Catal.*, **1985**, 96, 292.
- ⁵ Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 405.
- ⁶ Ito Y., Sawamura M., Hayashi T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6405.
- ⁷ Hashmi A. S. K., Hutchings G.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7896.
- Otros recientes reviews: a) Bond G. C., Louis C., Thompson D. T. *Catalysis by gold*, Imperial College Press, London **2006**; b) D. J. Gorin, D. Toste. *Nature*, **2007**, 446, 395; c) Hashmi A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180
- ⁸ Hashmi A. S. K. *Gold Bull.*, **2004**, 37, 51;
- ⁹ Hashmi A. S. K. *Gold Bull.*, **2003**, 36, 3.
- ¹⁰ a) Fujuda Y., Utimoto K., Nozaki H. *Heterocycles*, **1987**, 25, 297; b) Fukuda Y., Utimoto K. *Synthesis*, **1991**, 975.
- ¹¹ a) Fukuda Y., Utimoto K. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3729; b) Teles J. H., Brode S., Chabanas M. *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1475; c) Mizushima E., Sato K., Hayashi T., Tanaka M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4563.
- ¹² a) Hashmi A. S. K., Blanco M. C., Fischer D., Bats J. W. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 1387; b) Lee P. H., Kim H., Lee K., Kim M., Noh K., Seomoon D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1840; c) Nishina N., Yamamoto Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3314; d) Morita N., Krause N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1897.
- ¹³ a) Yang C-G., He C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6966, b) Zhang J., Yang C.-G., He C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1798.
- ¹⁴ a) González Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. *Chem. Commun.*, **2005**, 1990; b) González Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. *J. Catal.*, **2006**, 238, 497.
- ¹⁵ González Arellano C., Abad A., Corma A., García H., Iglesias M., Sánchez F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1536.
- ¹⁶ Comas-Vives A., González- Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sánchez F., Ujaque G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4756.
- ¹⁷ Guan B., Xing D., Cai G., Wan X., Yu N., Fang Z., Yang L., Shi Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 18004.

- ¹⁸ a) Togni A., Pastor S. D. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1649; b) Zhou X.-T., Kin Y.-R, Dai L.-X., Sun J., Xia L.-J., Tang M.-H. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1331.
- ¹⁹ González-Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. *Chem. Commun.*, **2005**, 3451.
- ²⁰ Muñoz M. P., Adrio J., Carretero J. C., Echavarren A. M. *Organometallics*, **2005**, 24, 1293.
- ²¹ Liu C., Widenhoefer R. A. *Org. Lett.*, **2007**, 9(10), 1935.
- ²² LaLonde R. L., Sherry B. D., Kang E. J., Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(9), 2452.
- ²³ Zhang Z., Widenhoefer R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(1-2), 283.
- ²⁴ a) Guzman J., Gates B. C. *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 714; b) Chamabers R. P., Boudart M. *J. Catal.*, **1966**, 5, 517; c) Venezia A. M., La Parola V., Pawelec B., Fierro J. L. G. *Appl. Catal. A*, **2004**, 264, 43.
- ²⁵ a) Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 444; b) Choudhary T. V., Sivadinarayana C., Dantye A., Kumarm D., Goodman W. D. *Catal. Lett.*, **2003**, 86, 1.
- ²⁶ a) Claus P. *Appl. Catal. A*, **2005**, 291, 222; b) Bailie J. E., Hutchings G. J. *Chem. Commun.*, **1999**, 2151.
- ²⁷ Corma A., Serna P. *Science*, **2006**, 313, 332.
- ²⁸ Corma A., Serna P., García H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6358.
- ²⁹ Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. *J. Catal.*, **1989**, 115, 301.
- ³⁰ a) Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. *J. Catal.*, **1999**, 182, 430; b) Li W. C., Comotti M., Schueth F. *J. Catal.*, **2006**, 237, 190; Comotti M., Li W. C., Spliethoff B., Schueth F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 917; c) Guzman J., Carretin S., Fierro-Gonzalez J.C., Hao Y., Gates B. C., Corma A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4778.
- ³¹ a) Carretin S., Concepción P., Corma A., Lopez Nieto J. M., Puentes V. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2538; b) Guzman J., Corma A. *Chem. Commun.* **2005**, 743.
- ³² a) Hayashi T., Tanaka K., Haruta M. *J. Catal.*, **1998**, 178, 566; b) Haruta M., Date M. *Appl. Catal. A*, **2001**, 222, 427; c) Uphade B. S., Tsubota S., Hayashi T., Haruta M., *Chem. Lett.*, **1998**, 1277; d) Sinha A. K., Seelan S., Tsubota S., Haruta M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2004**, 43, 1546.
- ³³ Corma A., Domine M. E. *Chem. Commun.*, **2005**, 32, 4042.
- ³⁴ a) Abad A., Concepción P., Corma A., García H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4066.
- ³⁵ Abad A., Almela C., Corma A., García H. *Chem. Commun.*, **2006**, 3178.
- ³⁶ Carretin S., Guzman J., Corma A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2242.

- ³⁷ Carretin S., Blanco M. C., Corma A., Hashmi A. S. K. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1283.
- ³⁸ Abad A., Corma A., García H. *Topics in Catalysis*, **2007**, 44 (1-2), 237.
- ³⁹ a) Kalvachev Y.A., Hayashi T., Tsubota S., Haruta M. *J. Catal.*, **1999**, 186, 228; b) Landon P., Collier P. J., Papworth A. J., Kiely C. J., Hutchings G. J. *Chem. Commun.*, **2002**, 2058.
- ⁴⁰ Hua J., Zheng Q., Zheng Y., Wei K., Lin X. *Catal. Lett.* **2005**, 102, 99
- ⁴¹ Corma A., Gutiérrez Puebla E., Iglesias M., Monge A., Pérez-Ferreras, Sánchez F. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1899.
- ⁴² Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J. *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11, 55.
- ⁴³ Daniel M.-C., Astruc D. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- ⁴⁴ Haruta M. *Gold Bull.*, **2004**, 37, 1-2, 27.
- ⁴⁵ Iría H., Nakao Y., Toshima N., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1979**, A13, 727.
- ⁴⁶ Giersig M., Mulvaney P. *Langmuir*, **1993**, 9, 3408.
- ⁴⁷ a) Weare W. W., Reed S. M., Warner M. G., Hutchison J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12890; b) Yamamoto M., Nakamoto M. *Chem. Lett.*, 2003, 32, 452.
- ⁴⁸ Green M., O'Brien P. *Chem. Commun.*, **2000**, 183.
- ⁴⁹ a) Heath J. R., Brandt L., Leff D. V. *Langmuir*, **1996**, 12, 4723; b) Heath J. R., Knobler C. M., Leff D. V. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 189; c) Gomez S., Philippot K., Collière V., Chaudret B., Senocq F., Lecante P. *Chem. Commun.*, **2000**, 1945; d) Bardaji M., Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Laguna A. *Chem. Commun.*, **2002**, 598.
- ⁵⁰ a) Chen S., Kimura K. *Langmuir*, **1999**, 15, 1075; b) Yao H., Momozawa O., Hamatani T., Kimura K. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4692; c) Porta F., Prati L., Rossi M., Scari G. *J. Catal.*, **2002**, 211, 464 ; d) Biella S., Castiglioni G. L., Fumagalli C., Prati L., Rossi M. *Catal. Today*, **2002**, 72, 43.
- ⁵¹ Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- ⁵² a) Schwank J., Parravano G., Gruber H. L. *J. Catal.*, **1980**, 61, 19.
- ⁵³ Lin S. D., Bollinguer M., Vannice M. A. *Catal. Lett.*, **1993**, 17, 245.
- ⁵⁴ Lee J. Y., Schwank, J. *J. Catal.*, **1986**, 102, 207.
- ⁵⁵ Cunnighaam D. A. H., Vogel W., Kageyama H., Tsubota S., Haruta M. *J. Catal.*, **1998**, 177, 1.
- ⁵⁶ Sermon P. A., Bond G. C., Wells P. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1979**, 75, 385.
- ⁵⁷ Galvano S., Parravano G. *J. Catal.*, **1978**, 55, 178.
- ⁵⁸ Guisnet M., Gnep N. S. *Appl. Catal. A*, **1996**, 146, 33.

- ⁵⁹ a) Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. *J. Catal.*, **1989**, 115, 301; b) Haruta M. *Catal. Today*, **1997**, 36, 153.
- ⁶⁰ Bond G. C., Thompson D. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, 41, 319.
- ⁶¹ Okumura M., Nakamura S., Tsubota S., Nakamura T., Azuma M., Haruta M. *Catal. Lett.*, **1998**, 51, 53.
- ⁶² Yuan Y., Kozlova A. P., Asakura K., Wan H., Tsai K., Iwasawa I. *J. Catal.*, **1997**, 170, 191.
- ⁶³ a) Porta F., Prati L., Rossi M., Scari G. *J. Catal.*, **2002**, 211, 464; b) Biella S., Castiglioni G. L., Fumagalli C., Prati L., Rossi M. *Catal. Today*, **2002**, 72, 43.
- ⁶⁴ a) Medda S. K., De S., De G. *J. Mat. Chem.*, **2005**, 15, 3278; b) Daniel M.-C., Astruc D. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- ⁶⁵ a) Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M. J., Delmon B. *J. Catal.*, **1993**, 144, 175; b) Bovin J.-O., Wallenberg R., Smith D. J. *Nature*, **1985**, 317, 47; c) Shimizu T., Teranishi T., Hasegawa S., Miyake M. *J. Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 2719.
- ⁶⁶ a) Ziolo R. F., Giannelis E. P., Weinstein B. A., O'Horo M. P., Gamguly B. N., Mehrota V., Russel M. W., Huffman D. R. *Science*, **1992**, 257, 219; b) Jordan R., West N., Chou Y.-M. Nuyken, O. *Macromolecules*, **2001**, 34, 1606.
- ⁶⁷ Selvan S. T., Spatz J. P., Klock H.-A., Möller, M. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 132.
- ⁶⁸ Lee J., Sundar V. C., heine J. R., Bawendi M. G., Jensen K. F. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1102; b) Raula J., Shan J., Nuopponen M., Niskanen A., Jiang H., Kauppinen E. I., Tenhu H. *Langmuir*, **2003**, 19, 3499.
- ⁶⁹ Kolb U., Quasier S. A., Winter M., Reetz M. T. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1889.
- ⁷⁰ Hirai H., Nakao Y., Toshina N. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1979**, A13, 727
- ⁷¹ a) Dos Santos D. S., Goulet P. J. G., Pieczonka N. P. W., Oliveira O. N., Aroca R. F. *Langmuir*, **2004**, 20, 10273; b) Esumi K., Takei N., Yoshimura T. *Colloids Surf., B. Biointerfaces*, **2003**, 32, 117; c) Ishizuki N., Torigoe K., Esumi K., Meguro K. *Colloids Surf.*, **1991**, 55, 15.
- ⁷² Adlim M., Bakar M. A., Liew K. Y., Jasmil I. *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **2004**, 212, 141.
- ⁷³ Huang H., Yang X. *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 2340.
- ⁷⁴ Roberts GAF. Chitin Chemistry. London, UK: MacMillan; **1992**.
- ⁷⁵ Sorlier P., Denuzière A., Viton C., Domard A. *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 765.
- ⁷⁶ a) Duarte M. L., Ferreira M. C., Marvão M. R., Rocha J. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, **2003**, 31, 1; b) Yamaguchi I., Itoh S., Suzuki M., Sakane M., Osaka A., Tanaka J. *Biomaterials*, **2003**, 24, 2031; c) Brugnerotto J., Lizardi,

Goycoolea F. M., Argüelles-Monal W., Desbrières J., Rinaudo M. *Polymer*, **2001**, 42, 3569; d) Van de Velde K., Kiekens P. *Carbohydrate Polymers*, **2004**, 58, 409.

⁷⁷ a) Heux L., Brugnerotto J., Desbrières J., Versali M. F., Rinaudo M. *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 746 ; b) Zong Z., Kimura Y., Takahashi M., Yamane H. *Polymer*, **2000**, 41, 899; c) Lavertu M., Xia Z., Serreqi A. N., Berrada M., Rodrigues A., Wang D., Buschmann M. D., Gupta A. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2003**, 32, 1149.

⁷⁸ a) Wan Ngah W.S., Liang K.H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 1311; b) Arrascue M. L., García M. H., Horna O., Guibal E. *Hydrometallurgy*, **2003**, 71, 191.

⁷⁹ a) Inoue K., Yamaguchi T., Iwasaki M. *Sep. Sci. Technol.*, **1995**, 30, 2477 ; b) Guibal E., Vincent T., Larkin A., Tobin J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 4011.

⁸⁰ a) Baba Y., Hirakawa H.; *Chem. Lett.* **1992**, 1905; b) Ruiz M., Satre A. M., Guibal E. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 45, 155; c) Guibal E., Von Offenber Sweeney N, Vincent T., Tobin J.M. *React. Funct. Polym.*, **2002**, 50, 149.

⁸¹ a) Maruca R., Suder B. J., Wightman J. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 4827; b) Udaybhaskar P., Iyengar L., Prabhakara Rao A. V. S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39, 739.

⁸² a) Milot C., McBrien J., Allen S., Guibal E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 68, 571; b) Guibal E., Milot C., Roussy J. *Sep. Sci. Technol.*, **2000**, 35, 1021; c) Guibal E., Milot C., Eterradossi O., Gauffier C. Domard A. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1999**, 24, 49.

⁸³ Correr G.L., Hsien T.Y., Way J.D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2170.

⁸⁴ a) Chiessi E., Paradossi G., Venanzi M., Pispisa B. *J. Inorg. Biochem.*, **1992**, 46, 109 ; b) Paradossi G., Chiessi E., Cavalieri F., Moscone D., Crescenzi V. *Polym. Gels. Netw.*, **1997**, 5, 525 ; c) Chiessi E., Pispisa B. *J. Mol. Catal.*, **1994**, 87, 177 ; d) Kucherov A.V., Kramareva N. V., Finashina E., Koklin A.E., Kustov L. M. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, **2003**, 198, 377 ; e) Kramareva N.V., Finashina E., Kucherov A. V., Kustov L. M. *Kinet. Catal.*, **2003**, 44, 793 ; f) Guo C. C., Huang G., Zhang X. B., Guo D. C. *Appl.Catal. A*, **2003**, 247, 261

⁸⁵ a) Wang X. X., Huang M.Y., Jiang Y. Y. *Macromol. Chem.*, **1992**, 59, 113; b) Tang L. M., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Macromol. Rapid Commun.*, **1994**, 15, 527; c) An Y., Yuan D., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Macromol. Symp.*, **1994**, 80, 257; d) Yin M. Y., Yuan G. L., Wu Y. Q., Huang M. Y., Yiang Y.Y. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, **1999**, 147, 93.

⁸⁶ a) Quignard F., Choplin A., Domard A. *Langmuir*, **2000**, 16, 9106 ; b) Ardí J. J. E., Hubert S., Macquarrie D. J., Wilson A. J. *Green Chem.*, **2004**, 6, 53; c) Inaki Y., Otsuru M., Takemoto K. J. *Macromol. Sci. Chem.*, **1980**, 14, 823; d) Huang K., Liu H. W., Dou X., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Polym. Adv. Technol.*, **2003**, 14, 364; e) Zhang J., Xia C.

- G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 206, 59; f) Valentin R., Molvinger K., Quignard F., Brunel D., *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1690; g) Molvinger K., Quignard F., Brunel D., Boissière M., Devoiselle J. M. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3367; h) Finashina E., Kramareva N. V., Kustov L. M. *Macromol. Symp.*, **2003**, 204, 205.
- ⁸⁷ March J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed.; Willey: New York, **1992**, 768.
- ⁸⁸ Roundhill D. M. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1.
- ⁸⁹ Muller T. E., Beller M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675.
- ⁹⁰ Beller M., Breindl C., Eichberger M., Hartung C. G., Seayad J., Thiell O. R., Tillack A., Trauthwein H. *Synlett*, **2002**, 10, 1579.
- ⁹¹ Straub T., Haskel A., Neyroud T. G., Kapon M., Botoshansky M., Eisen M. S., *Organometallics*, **2001**, 20, 5017.
- ⁹² Barluenga J., Aznar F. *Synthesis*, **1977**, 195.
- ⁹³ Barluenga J., Aznar F., Liz R., Rodes R. *J. C. S. Perkin I*, **1980**, 2732.
- ⁹⁴ a) Li Y., Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1757; b) McGrane P. L., Jensen M., Livinghouse T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11485.
- ⁹⁵ a) Li Y., Marks T. J., *Organometallics*, **1996**, 15, 3770; b) Walsh p. J., Baranger A. M., Bergman R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1708.
- ⁹⁶ a) Shi Y., Ciszewski J. T., Odom A. L. *Organometallics*, **2001**, 20, 3967; b) Cao C., Ciszewski J. T., Odom A. L. *Organometallics*, **2001**, 20, 5010.
- ⁹⁷ Pohlki F., Doye S. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 104.
- ⁹⁸ Uchimaru Y. *Chem. Commun.*, **1999**, 1133.
- ⁹⁹ Tokunaga M., Eckert M., Wakatsuki Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3222.
- ¹⁰⁰ Hartung C. G., Tillack A., Trauthwein H., Beller M. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 6339.
- ¹⁰¹ Kadota I., Shibuya A., Lutete L. M., Yamamoto Y. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4570.
- ¹⁰² a) Penzien J., Müller T. E., Lercher J. A. *Chem. Commun.*, **2000**, 1753; b) Penzien J., Müller T. E., Lercher J. A. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 48, 285; c) Penzien J., Haeßner C., Jentys A., Köhler K., Müller T. E., Lercher J. A. *J. Catal.* **2004**, 221, 302 ; d) Penzien J., Abraham A., Bokhoven J. A., Jentys A., Müller T.E., Sievers C., Lercher J. A. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4116.
- ¹⁰³ Richmond M. K., Scout S. L., Alper H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10521.
- ¹⁰⁴ Shanbhag G. V., Kumbar S. M., Joseph T., Halligudi S. B. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 141.
- ¹⁰⁵ Varma R. S. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1235.
- ¹⁰⁶ Lingaiah N., Seshu Babu N., Mohan Reddy K., Sai Prasad P. S., Suryanarayana I. *Chem. Commun.*, **2007**, 278.
- ¹⁰⁷ Widenhoefer R. A., Han X. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4555-

- ¹⁰⁸ Mizhusima E., Hayashi T., Tanaka M. *Org.Lett.*, **2003**, 5, 3350.
- ¹⁰⁹ a) R. Sheldon: *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*, Marcel Dekker, New York **1993**; b) Rossiter B. E., Katsuki T., Sharpless K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 464; c) Kimura T., Yamamoto N., Suzuki Y., Kawano K., Norimine Y., Ito K., Nagato S., Iimura Y., Yonaga M. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6228; d) Hamon D. P. G., Massy-Westropp R. A., Newton J. L. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 12645; e) Gao Y., Sharpless K. B. *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4081; f) Jacobsen E. N., Marko I., Mungall W. S., Schroder G., Sharpless K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1968; g) Davies I. W., Reidor P. *J. Chem. Ind.*, **1996**, 412, h) Lynch J. E., Choi W. B., Churchill H. R. O., Volante R P., Reamer R. A., Ball R. G. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 9223, i) Prasad J. S., Vu, T., Tottleben M. J., Crispido G. A., Kacsur D. J., Swaminathan S., Thoenton J. E., Fritz A., Singh A. K. *Org. Process Res. Dev.*, **2003**, 7, 821.
- ¹¹⁰ a) Henbest H. B. *Chem. Soc. Spec. Public.*, **1965**, 83; b) Ewins R. C., Henbest H. B., Mc Kerverey M.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 1085.
- ¹¹¹ Sharpless K. B., Michaelson R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6136.
- ¹¹² Katsuki T., Sharpless K.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6974.
- ¹¹³ Katsuki T., Sharpless K.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6974.
- ¹¹⁴ Sharpless K. B., Verhoeven T. R. *Aldrichim. Acta*, **1979**, 12, 63.
- ¹¹⁵ Michaelson R. C., Palermo R. E., Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1990.
- ¹¹⁶ Carlier P. R., Sharpless K. B. *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4016.
- ¹¹⁷ Groves J. T., Meyers R. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5791.
- ¹¹⁸ Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R., Jacobsen E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801.
- ¹¹⁹ Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N., Katsuki T. *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345.
- ¹²⁰ a) Jacobsen E. N., Zhang W., Guler M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6703. b) Jacobsen E. N., Zhang W., Muci A. R., Ecker J. R., Deng L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7063; c) Zhang W., Jacobsen E. N. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296; d) Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N., Katsuki T. *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345.
- ¹²¹ a) Katsuki T. *Synlett*, **2003**, 3, 281; b) Atwood D. A. Harvey M. J. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 37.
- ¹²² Feichtinger D., Plattner D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36(16), 1723.
- ¹²³ a) Siddall T. L., Miyaura N., Kochi J. K. *J. Chem. Soc.*, **1983**, 1185; b) Srinivasan K., Kochi J. K. *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 467; c) Groves J. T., Kruper W. J., Haushalter R.C., Butler W. M. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1363.

- ¹²⁴ a) Groves J. T., Kruper W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 7613; b) Groves J. T., Kruper W. J., Nemo T. E., Myers R. S. *J. Mol. Catal.*, **1980**, 7, 169; c) Samsel E. G., Srinivasan K., Kochi J. K. *J. Chem. Soc. Commun.*, **1985**, 107, 7606.
- ¹²⁵ a) Linker T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2060; b) Hughes D., Smith G., Liu J., Dezeny G., Seneneyake C., Larsen R., Verhoeven T., Reider P. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2222.
- ¹²⁶ Fu H., Look G. C., Zhang W., Jacobsen E. N., Wong C. H. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 6497.
- ¹²⁷ a) Finney N., Pospisil P., Chang S., Palucki M., Konsler R., Hansen K., Jacobsen E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1720; b) Srinivasan K., Michaud P., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2309.
- ¹²⁸ a) Linde C., Arnold M., Norrby P. O., Åkermark B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36(16), 1723; b) Norrby P.O., Linde C., Åkermark B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11035; c) Nuguchi Y., Irie R., Fukuda T., Katsuki T. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4533; d) Hamada T., Fukuda T., Imanishi H., Katsuki F. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 515.
- ¹²⁹ Arends I. W. C. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6250.
- ¹³⁰ a) Kureshy R. I., Khan N. H., Abdi S. H. R., Iyer P., Patel S. T. *Polyhedron*, **1999**, 18, 1773; b) Kureshy R. I., Khan N. H., Abdi S. H. R., Iyer P., Bhatt A. K. *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **1998**, 130 (1-2), 41; c) Kureshy R. I., Khan N. H., Abdi S. H. R., Bhatt A. K., Iyer P. *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **1997**, 121 (1), 25; d) Nagata T., Imagawa K., Yamada T., Teruaki M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 1455; e) Mukaiyama T., Yamada T., Nagata T., Imagawa K. *Chem. Lett.*, **1993**, 327; f) Lai T. S., Zhang R., Cheung K. K., Kwong H. L., Che C.M. *Chem. Commun.*, **1998**, 1583; g) Lai T. S., Kwong H. L., Zhang R., Che C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3559.
- ¹³¹ Kureshy R. I., Khan N. H., Abdi S. H. R., Bhatt A. K., Iyer P. *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **1997**, 121 (1), 25.
- ¹³² Merrifield R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2149.
- ¹³³ a) Vankelecom I. F. J., Tras D., Parton, R. F., de Vyver V. V., Jacobs P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 1346; b) Gravert D. J., Janda K. D. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 489; c) De B. B., Lohray B. B., Sivaram S., Dhal P. K. *J. Polym. Sci. Part A: Polim. Chem.*, **1997**, 35, 1809; d) Karjalainen J. K., Hormi O. E. O., Sherrington D. C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 1563; e) Angelino M. D., Laibinis P. E. *Macromolecules*, **1998**, 31, 7581; f) Canali L., Cowan E., Deleuze H., Gibson C. L., Sherrington D. C. *Chem. Commun.*, **1998**, 2561; g) Kim G. J., Shin J. H. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 6827; h) Wentworth P., Janda K. D. *Chem. Commun.*, **1999**, 1917; i) Song C. E., Roh E. J., Yu B. M., Chi D. Y., Kim S. C., Lee K. J. *Chem. Commun.*, **2000**,

615; j) Sellner H., Karjalainen J. K., Seebach D. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2873; k) Guo H. C., Shi X. Y., Qiao Z., Hou S. C., Wang M. *Chem. Commun.*, **2002**, 118.

¹³⁴ a) Corriu R. J. P., Leclercq D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420; b) Sustra P.; Brunel D. *Chem. Commun.*, **1996**, 2485 ; c) Rao Y. V. S., de Vos D. E., Bein T., Jacobs P. A., *Chem. Commun.*, **1997**, 355; d) Frunza J., Kosslick H., Landmesser H., Hoft E., Fricke R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 123, 179; e) Inagaki S., Guan S., Fukushima Y., Ohsuma T., Terasaki O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611; f) Asefa T., Maclachlan N. J., coombs N., Ozin G. A. *Nature*, **1999**, 402, 867; g) Choudary B. M., Kantam M. L., Brarathi B., Sreekanth P., Figueras P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 159, 417; h) Choudary B. M., Chowdari N. S., Kantam M. L., Santhi P. L. *Catal. Lett.*, **2001**, 76, 213; i) Bigi F., Moroni L., Maggi R., Sartori G. *Chem. Commun.*, **2002**, 716. j) Ogunwumi S. B., Bein T. *Chem. Commun.*, **1997**, 901; k) Sabater M. J., Corma A., Domenech A., Fornes V., Garcia H. *Chem. Commun.*, **1997**, 1285.

¹³⁵ a) Vogtle F., Gestermann S., Hesse R., Schwierz H., Windisch B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987; b) Sellner H., Frechet J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 75; c) Sellner H., Frechet J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 75.

¹³⁶ a) Pozzi G., Cinato F., Montanati F., Quici S. *Chem. Commun.*, **1998**, 877 ; b) Cavazzini M., Manfredi A., Montanari F., Quici S., Pozzi G. *Chem. Commun.*, **2000**, 2171.

¹³⁷ Song C. E., Roh E. *J. Chem. Commun.*, **2000**, 837.

¹³⁸ Domínguez I., Fornés V., Sabater M. J. *J. Catal.*, **2004**, 228, 92.

¹³⁹ a) Nijhuis T. A., Weckhuysen B. M. *Catal. Today*, **2006**, 117, 84; b) Maohua D., Dingliang T., Zhijie L., Hongwei Y., Youzhu Y. *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 878; c) Nijhuis T.A., Weckhuysen B. M. *Chem. Commun.*, **2005**, 48, 6002; d) Nijhuis T. A., Gardner T. Q., Weckhuysen B. M. *J. Catal.*, **2005**, 2361, 153; e) Nijhuis T. A., Visser T., Weckhuysen B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 1115.

¹⁴⁰ a) Hughes M. D., Xu Y. –J, Jenkins P., McMorn O., Landon P., Enache D. I., Carley A. F., Attard.G. A., Hutchings G. F., King F., Stitt E. H., Jonhsoston P., Griffin K., Kiely C. J. *Nature*, **2005**, 437, 1132; b) Lignier P., Morfin F., Mangematin S., Massin L., Rousset J. –L., Caps V. *Chem. Commun.*, **2007**, 2, 186.

¹⁴¹ Wong H. N. C, Hon M. Y., Tse C. W., Yip Y. C., Tanko J., Hudlicky T. *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 165.

¹⁴² Suckling C. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 23, 537.

¹⁴³ Salaün J. *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1247.

- ¹⁴⁴ a) Simmons H. E., Smith R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5323; b) Simmons H. E., Smith R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4256; c) Denis J. M., Girard J. M., Conia J. M. *Synthesis*, **1972**, 549.
- ¹⁴⁵ Nozaki H., Moriuti S., Yamabe M., Noyori R. *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 59.
- ¹⁴⁶ a) Moser W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1135; b) House H. O., Fischer W. F. Jr., Gall M., Mc Lauhlin T. E., Peet N. P. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3429.
- ¹⁴⁷ Salomon R. G., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3300.
- ¹⁴⁸ Wittig G., Schwarzenbach K. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1961**, 650, 1.
- ¹⁴⁹ a) Fischer E. O., Dötz K. H. *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 1273; b) Dötz K. H., Fischer E. O. *Ibid.* 1972, 105, 1356.
- ¹⁵⁰ Anciaux A. J., Hubert A. J., Noels A. F., Petiniot N., Teyssie Ph. *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 695.
- ¹⁵¹ Paulissen R., Hubert A. J., Teyssie Ph. *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1465.
- ¹⁵² a) Paulissen R., Reimlinger H., Hayez E., Hubert A. J. Teyssie Ph. *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2233; b) Hubert A. J., Noels A. F., Anciaux A. J., Teyssie Ph. *Synthesis*, **1976**, 600.
- ¹⁵³ a) Nozaki H., Moriuti S., Takaya H., Noyori R. *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 5239; b) Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R. *Tetrahedron*, **1986**, 24, 3655.
- ¹⁵⁴ Fischer E. O., Dötz K. J. *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 1273.
- ¹⁵⁵ a) Fritschi H., Leutenegger U., Pflatz A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 1005; b) Fritschi H., Leutenegger U., Pflatz A. *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 1553.
- ¹⁵⁶ a) Evans D. A., Woerpel K. A., Hincan M. M., Faul M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 726; b) Evans D. A., Woerpel K. A., *Scout. Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, 31, 430.
- ¹⁵⁷ Lowenthal R. E., Abiko A., Masamune S. *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 6005; Lowenthal R. R., Masamune S. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32 7273.
- ¹⁵⁸ a) Fukuda T., Katsuki T. *Synlett*, **1995**, 825; b) Jommi G., Pagliarin R., Rizzi G., Sisti M. *Synlett*, **1993**, 833; c) Nakamura A., Konishi A., Tatsuno Y., Otsuka S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3443; d) Nakamura A., Konishi A., Tsujitani R., Kudo M., Otsuka S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3449.
- ¹⁵⁹ a) Park S. B., Sakata N., Nishiyama H. *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 303; b) Park S. B., Murata K., Matsumoto H., Nishiyama H. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 2487; c) Nishiyama H., Itoh Y., Matsumoto H., Park S. B., Itoh K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2223; d) Nishiyama H., Soeda N., Naito T., Motoyama Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 2865
- ¹⁶⁰ a) Doyle M. P., Pieters R. J., Martin S. F., Austin R. E., Oalman C. J., Müller P. J. *Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1423; b) Doyle M. P., Austin R. E., Bayley A. S., Dwier M.

P., Dyatkin A. B., Kalinin A. V., Kwan M. M. Y., Liras S., Oalman D. J., Pieters R. J., Protopopova M. N., Raab C. E., Roos G. H. P., Zhou Q. L., Martin S. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5763; c) Martin S. F., Spaller M. R., Liras S., Hartmann B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4493; d) Doyle M. P., Peterson C. S., Parker D.L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1439.

¹⁶¹ a) Protopopova M. N., Doyle M. P., Müller P., Ene D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2755; b) Doyle M. P., Protopopova M. N., Müller P., Ene D., Shapiro E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8492.

¹⁶² Fraile J. M., Garcia J. I., Mayoral J. A., Tarnai T. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9 (22), 3997.

¹⁶³ Mandoli A., Orlandi S., Salvadori P. D. *Chem. Commun.*, **2003**, 19, 2466.

¹⁶⁴ Sakthivel A., Syukri S., Hijazi A. K., Kuehn Fritz E. *Catalysis Letters*, **2006**, 111(1-2), 43; b) Diaz-Requejo, M. M., Nicasio M. C.; Perez P. J. *Organometallics*, **1998**, 17(14), 3051.

¹⁶⁵ a) Ayyamperumal S.; Filipe E. P., Chiang, A. S. T., Fritz E. K. *Synthesis*, **2006**, 10, 1682; b) Cyril P., Yann F., le Maux P., Christine P., Joelle R.-B., Gerard S. *Chem. Commun.*, **2003**, 18, 2308.

¹⁶⁶ a) Cotton F. A., Murillo C.A., Stiriba S.-E., Wang X., Yu R. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(23), 8223; b) Carmona A., Corma A., Iglesias M., San Jose A., Sanchez F. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 492(1), 11.

¹⁶⁷ Lee S. S., Ying J. Y. *J. Mol. Catal., A Chem.*, **2006**, 256(1-2), 219.

¹⁶⁸ Alcon M. J., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655(1-2), 134.

¹⁶⁹ a) Wei S., Chungu X., HongWang W., *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 755; b) Hongwang W., Wei S., Chungu X. *J. Mol. Catal., A Chem.*, **2003**, 206, 199.

¹⁷⁰ Fructos M. R., Belderrain T. R., de Frémont P., Scott N. M., Nolan S. P., Requejo M.M. D., Pérez P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5284.

¹⁷¹ Johansson M. J., Gorin D. J., Staben S. T., Toste F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 18002.

I. OBJETIVOS

La finalidad de esta tesis doctoral es la preparación de catalizadores de oro tanto homogéneos como heterogéneos, con objeto de extender el campo de aplicación de este metal a nuevas reacciones químicas o bien mejorar procesos catalíticos ya existentes dentro del campo de la Química Fina.

Teniendo en cuenta que el oro ha destacado como catalizador en reacciones de oxidación y de adición a múltiples enlaces; se prepararán complejos de Au^{+3} quirales con objeto de ser empleados como catalizadores en reacciones de epoxidación y ciclopropanación enantioselectivas. Además, se estudiará la actividad de estos catalizadores en reacciones de hidroaminación de alquinos teniendo en cuenta que el Au(I) ya ha mostrado aunque en presencia de promotores ácidos.

En principio, se sintetizarán complejos quirales de Au^{3+} basados en ligandos de tipo bis(oxazolona). Tal como se ha avanzado anteriormente, estos complejos serán caracterizados y empleados como catalizadores en reacciones de hidroaminación intermolecular de alquinos.

Estos mismos catalizadores serán empleados en la obtención de epóxidos quirales, dado el interés que tienen estas moléculas como intermedios en la síntesis de compuestos con alto valor añadido. En este caso, se emplearán oxidantes clásicos como el NaOCl y el PhIO como fuentes de oxígeno. Además se estudiará la posible intervención de oxígeno molecular como oxidante teniendo en cuenta algunos precedentes de la literatura en los que se muestra que el oxígeno molecular puede ser activado directamente por especies de Au^+ .

Los complejos de Au^{3+} también serán empleados como catalizadores en la obtención de ciclopropanos (importantes también

porque el anillo de ciclopropano forma parte de moléculas con actividad biológica).

Finalmente, se procederá a la preparación de un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas de Au soportadas sobre un polisacárido abundante, biodegradable, de bajo coste y quiral como es el quitosán.

El quitosán se depositará a su vez sobre sílice, con objeto de aumentar la superficie específica del biopolímero y facilitar la deposición de nanopartículas de oro. Además, esto contribuirá a mejorar la accesibilidad de moléculas orgánicas a los centros quirales del biopolímero en reacciones catalíticas enantioselectivas.

Este material híbrido (SiO_2 -quitosán-oro) será caracterizado mediante técnicas espectroscópicas, texturales, análisis elemental, etc... y su actividad será evaluada, como en el caso anterior, en reacciones de hidroaminación intermolecular de alquinos y en reacciones de epoxidación y ciclopropanación asimétrica.

La estabilidad del catalizador heterogéneo será estudiada en sucesivos reusos.

I. REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos empleados en este trabajo fueron los siguientes:

A. GASES

Oxígeno 4.9, 99,95%, Abelló Linde S.A., Gases Técnicos

Nitrógeno, 99.999%, Abelló Linde S.A., Gases Técnicos

Argón 4.5, 99.995%, Abelló Linde S.A., Gases Técnicos

Helio 4.6, 99.999%, Abelló Linde S.A. Gases Técnicos

B. DISOLVENTES

Acetonitrilo, Multisolvant, *Scharlau*.

Etanol, 99.9%, Merck

n-Hexano, 98%, Merck

Dicloroetano, 99%, Riedel de Haën

Tetrahidrofurano anhidro, 99.8%, Aldrich

1,4-Dioxano anhidro, 99.8%, Aldrich

Nitrometano, 99%, Merck

Metanol, LiChrosolv, 99.8%, *Merck*.

Diclorometano, grado analítico, *ACS, Scharlau*

Diclorometano anhidro, *Aldrich*

Cloroformo, extra puro, 99.8% *Scharlau*

Tolueno, 99.5%, *Aldrich*

Tolueno anhidro, *Aldrich*

Agua milliQ, *Millipore*

C. REACTIVOS

1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Hidróxido de sodio, grado de síntesis, *Scharlau*

Sulfato de magnesio (anhidro), puriss., *Probus*
Gel de sílice, Aerosil 200, *Degussa*
Tetracloroaurato (III) sódico dihidratado, 99%, *Aldrich*
2,2-Bis[2-[4(S)-tertbutil-1-3oxazolinil]propano, 99%, *Aldrich*
Bis[4(S)-fenil-1,3-oxazolinil]metano, 99%, *Aldrich*
2,6-Bis[(4R)-fenil-2-oxazolin-2-il]piridina, 97%, *Acros*
Quitosán, bajo peso molecular, grado de desacetilación (75-85%),
Aldrich

2. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN

Docecano, 99%, *Aldrich*
1-Octino, 97%, *Aldrich*
1-Fenil-1-pentino, 98%, *Aldrich*
1-Fenilacetileno, 98%, *Aldrich*
Difenilacetileno, 98%, *Aldrich*
1-Fenil-1-propino, 99%, *Aldrich*
Anilina, 99%, *Aldrich*
4-(Trifluorometil)anilina, 99%, *Aldrich*
3,5 -Bis-(trifluorometil)anilina, 97%, *Aldrich*
sec- Butilamina, 99%, *Aldrich*
Octilamina, 99%, *Aldrich*
Butilamina, 99.5%, *Aldrich*
tert-Butilamina, 99%, *Aldrich*
Ciclohexilamina, 99%, *Aldrich*
Difenilacetileno, 98%, *Aldrich*
1-Fenil-1-propino, 99%, *Aldrich*
Tetrafluoroborato de plata, 98%, *Aldrich*
Triflato de plata, 99.95%, *Aldrich*
Hexafluorofosfato de amonio, 99.9%, *Aldrich*
Ácido trifluoroacético, 99%, *Aldrich*

3. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

Hipoclorito sódico, 4% en cloro activo, Aldrich

[Bis-(trifluoroacetoxi)iodo] benceno, 95 %, Aldrich

Fosfato disódico, 98%, Panreac

Carbonato sódico, 99%, Panreac

Hidróxido de sodio, grado de síntesis, *Scharlau*

Dodecano, 99%, Aldrich

1-Metil-1-ciclohexeno, 97%, *Aldrich*

α - Metilestireno, 99% Aldrich

Indeno, 99%, Aldrich

1,2-Dihidronaftaleno, 99% Aldrich

1-Fenilciclohexeno, 95%, Aldrich

Tioanisol, 99%, Aldrich

4-Bromo tioanisol, 97%, Aldrich

4. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN

Dodecano, 99%, Aldrich

Estireno, 99%, Aldrich

Diazoacetato de etilo, 99%, Aldrich

Maleato de dietilo, 97%, Aldrich

Fumarato de dietilo, 98%, Aldrich

4-Trifluorometilestireno, 98%, Aldrich

1-Octeno, 99%, Aldrich

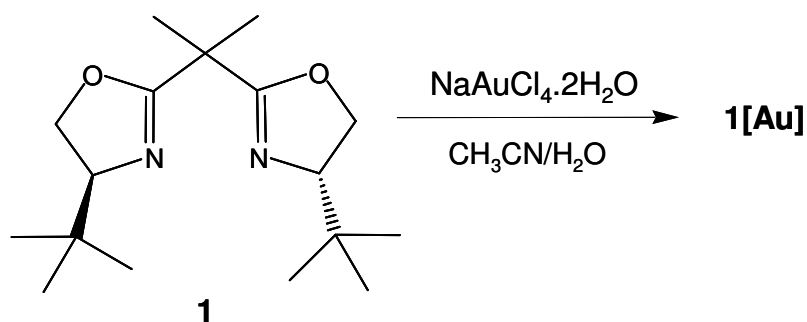
α -Metilestireno, 99%, Aldrich

β -Metilestireno, 99%, Aldrich

II. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

A. CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 1[Au]



Esquema 3. 1. Representación esquemática de la preparación del catalizador 1[Au].

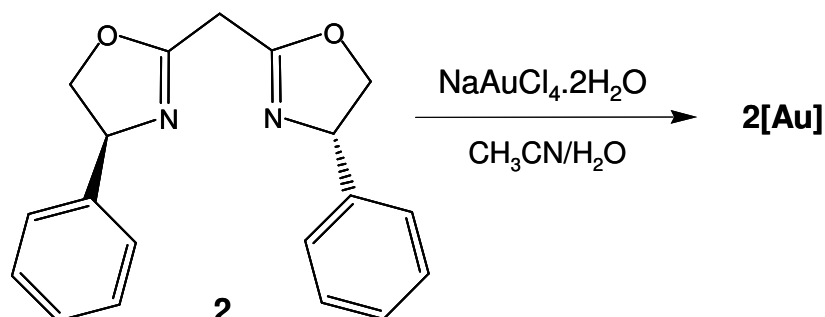
Se disolvieron 275 mg (0.934 mmoles) de 2,2-bis[4(S)-tertbutil-1-3-oxazolinil]propano en 2 ml de acetonitrilo y se añadieron 374 mg (0.941 mmoles) de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 11 ml de agua *milliQ*, empleando para ello un embudo de adición.

Se dejó agitando durante 30 horas a temperatura ambiente formándose un sólido amarillo que se disolvió con la adición de 20 ml de diclorometano. La fase orgánica se separó con ayuda de un embudo de decantación y se lavó posteriormente con agua destilada (3 x 30 ml).

Tras los lavados, el extracto orgánico se secó sobre Na_2SO_4 anhidro y se rotavaporó hasta sequedad obteniéndose el sólido 1[Au] [0.469 g (84%)] de color amarillo y de intenso brillo metálico.

Análisis elemental: C 33.13, H 5.50, N 4.62, Cl 12.23%; UV-Vis λ_{max} (CH_2Cl_2): 232, 313 nm; EM-FAB m/z: 330, 527, 545, 563, 597; FT-IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$: 3465, 3205, 2966, 1735, 1481, 1380, 1365, 1130 cm^{-1} ; FT-Raman δ : 1444, 1354, 1219, 1089, 934, 759, 340, 360 cm^{-1} ; métodos voltamperométricos: estado de oxidación +3.

2. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 2[Au]

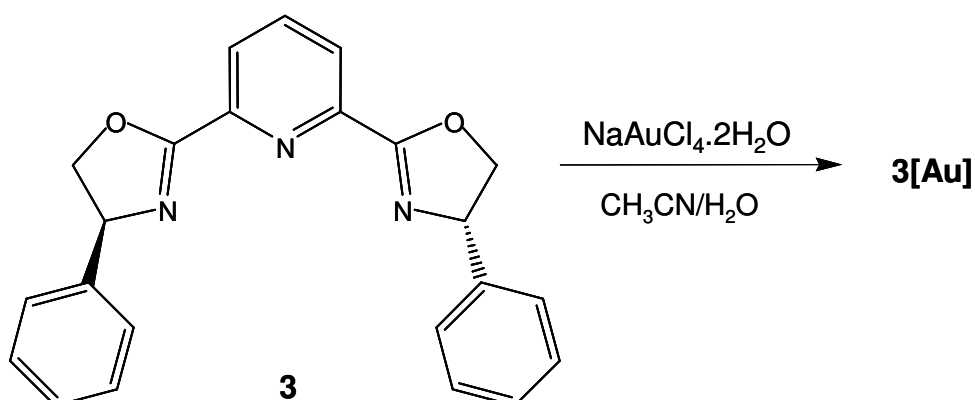


Esquema 3. 2. Representación esquemática de la preparación del catalizador 2[Au].

0.915g (2.98 mmoles) de ligando 2, bis[4(S)-fenil-1,3-oxazolinil]metano se disolvieron en 6 ml de acetonitrilo. A esta solución se añadieron 1.18g (2.98 mmoles) de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 35 ml de agua *milliQ* con la ayuda de un embudo de adición. La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 48 h. Transcurrido este tiempo se añadieron 25 ml de diclorometano para disolver el precipitado formado. La fase orgánica se separó con ayuda de un embudo de decantación y se lavó con agua destilada (3 x 50 ml). El extracto orgánico se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró a vacío hasta sequedad obteniéndose el sistema 2[Au], [1.51 g, (83%)], como un sólido de color verde con intenso brillo metálico.

Análisis elemental: C 38.14, H 3.61, N 4.83, Cl 10.91%; UV-Vis λ_{max} (CH_2Cl_2): 230, 309 y 385 nm; EM-FAB m/z: 306, 597; FT-IR(KBr) $\nu_{\text{máx}}$: 3500, 2921, 1747, 1670, 1578, 1490, 1201, 745, 698 cm^{-1} ; FT-Raman : 1460, 1333, 1287, 1187, 1032, 1000, 745, 698, 360, 355 cm^{-1} ; métodos voltamperométricos: estado de oxidación +3.

3. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR 3[Au]



Esquema 3. 3. Representación esquemática de la preparación del catalizador 3[Au].

1.18 g (2.98 mmoles) de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 35 ml de agua *milliQ* se añadieron gota a gota, durante 30 minutos y con la ayuda de un embudo de adición, a 6 ml de acetonitrilo conteniendo 1.104g (2.98 mmoles) de ligando **3**, 2,6-bis[(4S)-fenil-2-oxazolin-2-il]piridina. A continuación se dejó agitando a temperatura ambiente durante 48 h formándose un sólido amarillo que se disolvió al añadir 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se separó con ayuda de un embudo de decantación, lavándose a continuación con agua destilada (3 x 50 ml). El extracto orgánico se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se rotavaporó hasta sequedad obteniendo el sistema 3[Au] como un sólido amarillo-anaranjado con un intenso brillo metálico. El rendimiento de esta reacción de síntesis fue de un 84%.

Análisis elemental: C 40.91, H 3.12, N 6.23, Cl 14.45%; UV-Vis λ_{max} (CH_2Cl_2): 230, 285 y 330 nm; EM-FAB m/z 566, 584, 602, 620, 660; FT-IR(KBr) $\nu_{\text{máx}}$: 3500, 3262, 2045, 1735, 1644, 1576, 1488, 1439, 1293, 1234, 738, 679 cm^{-1} ; FT-Raman : 1649, 1602, 1577, 1453, 1204, 1112, 1029, 1000, 653, 359, 338; ^1H -RMN 300 MHz δ (ppm): 4.69 (m, 2H),

4.80 (m, 1H), 7.28-7.63 (m, 10 H), 8.25 (t, J= 7.7 Hz, 1H), 8.35 (d, J= 7.9 Hz, 1H), 8.43 (d, J= 7.9 Hz, 1H); ^{13}C -RMN 75 MHz δ (ppm): 52.6, 65.5, 69.2, 74.7, 126.7, 126.7, 127.7, 128.6, 128.9, 129.2, 134.2, 138.7, 142.0, 146.6, 147.1, 147.3, 162.4, 163.0, 163.4; métodos voltamperométricos: estado de oxidación +3.

4. SÍNTESIS DEL COMPLEJO 4[Au]

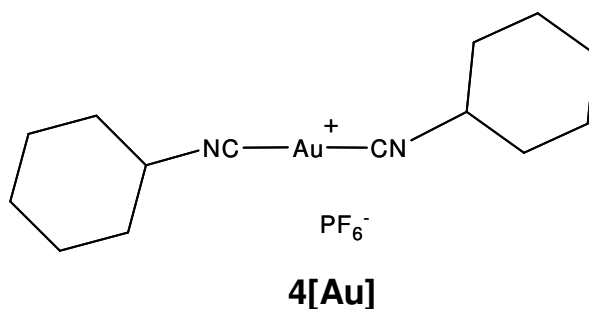


Figura 3. 1. Representación esquemática del complejo catiónico de Au(I), $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Au}^+](\text{PF}_6^-)$.

Este complejo fue sintetizado según el procedimiento descrito por Park¹:

Se disolvieron 0.4g (1mmol) de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de agua y a esta disolución se añadieron 0.4 ml (4 mmol) de ciclohexil isocianida, formándose un precipitado amarillo que posteriormente se disolvió con la adición de metanol.

A continuación, se añadió una solución saturada de hexafluorofosfato amónico en metanol, apareciendo pequeños cristales amarillos y blancos con forma de aguja. Una recrystalización llevada a cabo en metanol dió lugar a la obtención del producto puro en forma de pequeños cristales blancos brillantes.

La formación de agujas amarillas se atribuyó a las especies $\text{Au}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_n\text{PF}_6$ ($n=3$ o 4) que son estables únicamente en presencia de un gran exceso de ciclohexil isocianida.

B. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

1. SÍNTESIS DEL MATERIAL HÍBRIDO: SÍLICE-QUITOSÁN-ORO

(SiO₂-CS^I-Au Y SiO₂-CS^{II}-Au)

Se sintetizaron dos materiales distintos (SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au) con una proporción de sílice variable.

Se añadieron 6 g de quitosán a dos soluciones de 350 ml de ácido acético al 1.5%, manteniendo la agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron distintas cantidades de SiO₂ Aerosil 200 a cada una de las soluciones de biopolímero: en un caso 15 g de sílice y en el otro 27 g para dar lugar a los materiales SiO₂-CS^I y SiO₂-CS^{II} respectivamente.

Las suspensiones resultantes se basificaron con NaOH 4N hasta alcanzar un pH de 13. Los sólidos se filtraron a vacío y se lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH final de 8.

Posteriormente, ambos materiales se dejaron secar a 100°C, durante 12h.

SiO₂-CS^I: IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1662, 1594, 1531, 1468, 1413, 1368 cm⁻¹; TGA: 4.23% (35-192 °C), 20.8% (194-438 °C), 13.6% (438-792 °C); ¹³C RMN δ (ppm): 173.1 (C=O), 104.5 (C1), 83.5 (C4), 75.2 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 22.8 (-CH₃); AE en Tabla 3.1.

SiO₂-CS^{II}: IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1662, 1594, 1531, 1468, 1413, 1368 cm⁻¹; TGA: 5.8% (35-159 °C), 14.1% (194-371 °C), 4.9% (371-785 °C). CP-MAS, ¹³C RMN δ (ppm): 173.1 (C=O), 104.5 (C1), 83.5 (C4), 75.2 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 22.8 (-CH₃). AE en Tabla 3.1.

A continuación se añadieron distintas cantidades de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.200-0.537 mmoles) a 1 g de cada uno de los sólidos ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$) en 10 ml de etanol. Las suspensiones resultantes se agitaron y calentaron a reflujo durante 2 horas. Los sólidos se filtraron a vacío y se lavaron con etanol (aproximadamente 50 ml).

A tiempos largos de calentamiento el sólido cambia de color, de amarillo (2h) a lila intenso, color indicativo de la formación de nanopartículas de oro. De esta forma, se obtuvieron dos nuevos materiales tras 8 y 16h a reflujo de etanol.

$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$:

.2h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 261$ nm, IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1662, 1581, 1527, 1468, 1413, 1368 cm^{-1} ; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 355 cm^{-1} . CP-MAS, ^{13}C RMN δ (ppm): 175.0 (C=O), 99.5 (C1), 83.3 (C4), 74.8 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 23.5 (-CH₃). TGA: 6.5% (37-171 °C), 21.2% (171-405 °C), 10.1% (404-790 °C). TGA ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$): 5.1% (37-173 °C), 13.9% (174-445 °C), 5.6% (445-790 °C).

.8h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 335$ nm; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 265, 332, 401 cm^{-1} .

.16h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 335$ nm, IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1661, 1597, 1540, 1468, 1413, 1368 cm^{-1} ; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 265 y 401 cm^{-1} . CP-MAS, ^{13}C RMN δ (ppm): 174.1 (C=O), 100.8 (C1), 82.6 (C4), 74.58 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 23.8 (-CH₃). Otros datos de caracterización en Tabla 3.1.

$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$:

.2h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 261$ nm, IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1662, 1581, 1527, 1468, 1413, 1368 cm^{-1} ; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 355 cm^{-1} . CP-MAS, ^{13}C RMN δ (ppm): 175.0 (C=O), 99.5 (C1), 83.3 (C4), 74.8 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 23.5 (-CH₃). TGA: 5.1% (37-173 °C), 13.9% (174-445 °C), 5.6% (445-790 °C).

.8h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 265, 332, 401 cm^{-1} .

.16h: UV-Vis (RD) $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$, IR(TT) $\nu_{\text{máx}}$: 3700, 3450, 2900, 1870, 1661, 1597, 1540, 1468, 1413, 1368 cm^{-1} ; FT-Raman (200-500 cm^{-1}): 265 y 401 cm^{-1} . CP-MAS, ^{13}C RMN δ (ppm): 174.1 (C=O), 100.8 (C1), 82.6 (C4), 74.58 (C3 y C5), 57.6 (C2 y C6), 23.8 (-CH₃). Otros datos de caracterización en Tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Datos de caracterización obtenidos para los distintos materiales empleados.

MATERIAL	BET (m^2/g)	mmol Au/g	%C	%H	%N	C/N	diámetro medio de partícula (nm)
SiO ₂ -CS ^I			14.13	2.50	2.58	5.48	
SiO ₂ -CS ^{II}			8.42	1.49	1.53	5.50	
SiO ₂ -CS ^I -Au	100.9	0.254					2-4
SiO ₂ -CS ^{II} -Au	152.5	0.243					4-6
Au/CeO ₂	170	0.117					3-4
Au/SiO ₂	540	0.088					3-4
Au/Fe ₂ O ₃	42	0.228					2.4-4.6
Au/TiO ₂	39	0.076					2.3-5-3

2. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN CeO₂ (Au/CeO₂)

Este catalizador ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología Química² y su síntesis parte de la formación de nanopartículas de óxido de cerio³ que son adicionadas a una disolución acuosa de HAuCl₄·3H₂O a pH 10.

En la Tabla 3.1, pueden observarse los datos de caracterización obtenidos.

3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN SiO₂ (Au/SiO₂)

Este material también ha sido sintetizado en el Instituto de Tecnología Química⁴. Su síntesis está basada en la formación de nanopartículas de oro rodeadas de grupos alcoxisilanos (1-dodecanotiol y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano) que son copolimerizados con ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Posteriormente, este material es calcinado y reducido (20% H₂ en N₂) a 450 °C, quedando las nanopartículas de metal dispersadas en la sílice tras la eliminación de los grupos orgánicos.

Los datos de caracterización más relevantes del catalizador, pueden observarse en la Tabla 3.1.

4. NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN DISTINTOS ÓXIDOS (Au/TiO₂, Au/Fe₂O₃)

Ambos catalizadores fueron suministrados por Gold World Council (GWC). Los datos de caracterización de ambos materiales se recogen en la Tabla 3.1.

Au-Fe₂O₃ (4.5 wt% Au) fue preparado mediante el método de coprecipitación consistente en inducir la precipitación simultánea de una

disolución acuosa de HAuCl_4 y otra de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mediante la adición de una disolución acuosa básica de Na_2CO_3 , bajo agitación vigorosa a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido resultante fue lavado varias veces con agua destilada, secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h y finalmente calcinado al aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

En cambio, Au/TiO_2 (1.5 wt% Au) fue preparado por deposición-precipitación utilizando P-25 (Degusta) como variedad de TiO_2 . El óxido es dispersado sobre una disolución de HAuCl_4 previamente basificada hasta un pH de 7. La dispersión fue agitada a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y lavada con agua destilada. El sólido fue secado al aire ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h) y calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

5. SÍNTESIS DE Au(0) COLOIDAL

La preparación de este catalizador se llevó a cabo a partir de la síntesis propuesta por Duff y colaboradores⁵:

Para preparar 10 mg de oro coloidal, se introdujeron 46.3 ml de agua destilada en una matraz con agitación constante. A continuación, se añadieron 1.5 ml de una disolución 0.2 M de NaOH, 1.0 ml de THPC (cloruro de tetrakis(hidroximetil)fosfonio) y pasados 2 minutos se añadieron 1.2 ml de una disolución 43 mM de HAuCl_4 .

Durante la adición de la disolución de Au(III) se observó un cambio apreciable de color de amarillo a naranja oscuro-marrón, lo que indicó la presencia del oro coloidal.

III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A. ANÁLISIS QUÍMICO

Los análisis químicos de los distintos catalizadores se han llevado a cabo mediante dos técnicas: a) la espectrofotometría de absorción atómica (AAB), para determinar el contenido en metal y b) el análisis elemental para determinar el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de cada uno de los catalizadores.

a) La **espectrometría de absorción atómica (AAB)** se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por los átomos en el estado fundamental⁶. La radiación incidente procede de una lámpara de cátodo constituido por un tubo sellado en cuyo interior se encuentra el tungsteno y un cátodo hueco construido con el metal que se desea analizar, en nuestro caso, oro.

La atomización de la muestra se produce por aspiración de una disolución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador, provocando la descomposición de las moléculas presentes en partículas gaseosas elementales.

Para llevar a cabo este análisis sobre los distintos catalizadores sólidos, éstos se disgregaron previamente. La disgregación de cada uno de los sólidos anteriormente calcinados a 950 °C, se realizó con una mezcla en peso 2:1 de HF (sol. acuosa al 40%) y HNO₃ (sol. acuosa al 60%) en botes de polipropileno a 60°C durante una noche. Finalmente, las soluciones se enrasaron con agua hasta alcanzar un volumen final de 50 ml. El equipo empleado fue un Varian SpectrAA-10 Plus.

. El **contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno** de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo en un analizador elemental

Fisons EA 1108 CHN-S-0 donde tiene lugar la combustión instantánea a 1020 °C de la muestra, usando como gas portador helio y en presencia de oxígeno. Las muestras, en este caso, no precisaron de un tratamiento previo. Como estándar para la consiguiente cuantificación se empleó sulfanilamida.

B. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis térmico gravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de peso en función de la temperatura.

Se pueden definir básicamente tres tipos de análisis térmico-gravimétricos:

1. **Análisis térmico gravimétrico isotérmico**, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante.
2. **Análisis térmico gravimétrico cuasi-isotérmico**, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante. A continuación la temperatura se va estabilizando mientras van teniendo lugar los cambios de masa.
3. **Análisis térmico dinámico**, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que pueden formarse durante el análisis y la composición del residuo que queda al final del mismo.

De forma general se define como estabilidad térmica la propiedad de una sustancia o material de mantener sus propiedades sin cambios durante un proceso de calentamiento.⁷

El análisis térmico dinámico se empleó en este caso para cuantificar las pérdidas de peso experimentadas por el polímero soportado en las muestras sintetizadas. Los análisis se llevaron a cabo en una termobalanza TGA/SDTA851^e de Mettler Toledo.

C. ANÁLISIS TEXTURAL

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller⁸ que se basa en dos premisas principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, (p/p_0) tiende al valor 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que no es aplicable a presiones relativas muy bajas. Atendiendo a estas condiciones, la ecuación BET se puede escribir como:

$$\frac{p}{\eta (p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_m c} + \frac{(c-1)p}{\eta_m c p_0} \quad \text{Ec. 3. 1.}$$

donde: η es el número total de moles adsorbidos a la presión p ; η_m es el número de moles adsorbidos en una monocapa completa; p_0 es la presión de saturación del adsorbato y c es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adsorbato. La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $p/\eta (p_0-p)$ frente a p/p_0 , permite obtener el número de moles de gas necesario para completar la monocapa, η_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica (S_{BET}), expresada en m^2/g , a través de la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \eta_m N_A a_m \quad \text{Ec. 3. 2}$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol) y a_m es el área ocupada por una molécula de N_2 (16.4 \AA^2).

En la figura 3.2 se muestran los cuatro tipos de isothermas más importantes según la clasificación realizada por Brunauer, las cuales agrupan tanto materiales no porosos o macroporosos (II, III) como mesoporosos (IV). Para materiales microporosos la ecuación de BET no es válida, no obstante, cuando se aplica sobre ellos este método, presentan una isoterma del tipo I denominada Langmuir.

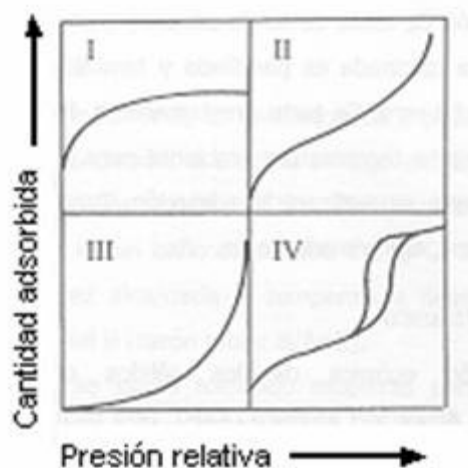


Figura 3. 2. Tipos de isothermas según la clasificación de Brunauer.

Por otro lado a partir de la isoterma de adsorción de Ar^9 realizada a la temperatura de Ar líquido ($-188 \text{ }^\circ C$), es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe¹⁰.

En nuestro caso el análisis de área, volumen y distribución del tamaños de poro de los catalizadores sólidos se llevó a cabo mediante la adsorción/ desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido ($-196 \text{ }^\circ C$) en un equipo Micrometrics ASAP2000. Las muestras fueron tratadas previamente a $100 \text{ }^\circ C$ y vacío durante 24 h.

D. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Esta técnica está basada en la interacción entre la materia y los fotones, de forma que al irradiar la muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón.

La energía que aporta el fotón se puede dividir en: a) la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental (energía de ligadura), b) la energía para pasar desde el estado de Fermi (estado de energía de ligadura igual a cero) al vacío (Φ) y c) la energía cinética que obtiene el electrón.

Debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS es posible cuantificar los átomos presentes atendiendo a la siguiente ecuación, donde:

I= intensidad del pico o área experimental
 σ = factor de sensibilidad elemental modulado
 λ = camino medio libre del fotoelectrón

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B}{I_B \sigma_A \lambda_A} \quad \text{Ec. 3. 3}$$

Para la identificación del estado de oxidación se emplea el parámetro de Auger (α), definido por la ecuación Ec. 3.4, que relaciona la energía cinética de los electrones Auger y de los picos fotoeléctricos.

$$\alpha = E_{c_{\text{Auger}}} + E_{L_{\text{foto}}} \quad \text{Ec. 3. 4}$$

En nuestro caso, los espectros de los catalizadores heterogéneos fueron registrados con un espectrómetro Leybold-Hereus LHS-10/20 equipado con un analizador multicanal EA 200 con una irradiación Al

K α (1486.6 eV). Para evitar la fotoreducción de las especies de oro, el análisis se llevo a cabo a 77 °K y a bajos flujos de rayos X (12 kV y 10 mA). Las energías de enlace fueron determinados en relación a Si(2p), BE= 103.6 eV.

E. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1.000 μm .¹¹ La espectroscopia de IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopia de IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) de los distintos grupos funcionales. La intensidad de las bandas de absorción varía según el grupo funcional. Ésta es mayor cuanto mayor es la variación del momento dipolar eléctrico del grupo durante la vibración. Por lo tanto las bandas debidas a los grupos más polares en principio son más intensas. En la siguiente tabla se indican los intervalos de números de onda de los grupos funcionales más característicos.

Tabla 3.2. Intervalos de número de onda característicos de vibraciones de tensión en moléculas orgánicas.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)
Si-OH	~ 3700	-C≡C-	2.260-2.100
-OH	3.650-3.200	Si-O-Si	2100-1800
-NH ₂	3.500-3.300	>C=O	1.790-1.650
≡CH	3.340-3.250	>C=N-	1.725-1.625
=CH ₂	3.095-3.075	>C=C<	1.690-1.635
-CH ₃	2.970 y 2.870	C-F	1.400-1.000
-CH ₂ -	2.930 y 2.860	C-Cl	850-650
-SH	2.600-2.540	C-Br	700-600
-C≡N	2.260-2.240	C-I	600-500

Para registrar el espectro de IR de los catalizadores homogéneos y el quitosán de partida se prepararon pastillas de KBr. En el caso de los materiales heterogéneos, se elaboraron pastillas autoconsistentes que fueron tratadas a distintas temperaturas (50, 100, 150 y 175 °C) y vacío durante 1h. Los espectros se registraron a continuación a temperatura ambiente en un equipo Nicolet 710 operando con Transformada de Fourier.

F. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Mediante el análisis por espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto analizado, así como obtener información estructural del mismo. Para ello es necesario ionizar las moléculas y obtener los iones formados en fase gaseosa¹² o en una matriz.

La ionización de las moléculas tiene lugar en la fuente de ionización y actualmente, existen diferentes técnicas que permiten llevarlo a cabo como Impacto Electrónico (EI), Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB), Ionización Química a Presión Atmosférica (APCI), Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz (MALDI) ó Electrospray (ESI)¹³.

Las fuentes de bombardeo con átomos rápidos han adquirido un papel importante en la producción de iones para el estudio de especies de elevado peso molecular. Con este tipo de fuentes, las muestras en un estado condensado con una matriz, se ionizan por bombardeo de átomos de elevada energía (varios KeV) de xenón o argón.

Tanto los iones positivos como los negativos del analito son desprendidos de la superficie por un proceso de desorción. Este tratamiento permite un calentamiento muy rápido de la muestra, lo que reduce su fragmentación. La matriz líquida ayuda a reducir la energía reticular, la cual debe ser vencida para que se rompa un ión de la fase condensada y proporcione un modo de eliminar el efecto producido por el bombardeo.

Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos ó simplemente determinando el tiempo de llegada a un detector.

Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. El registro obtenido se denomina espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

En nuestro caso, los análisis fueron llevados a cabo en un espectrómetro de masas de sector magnético y alta resolución, VG AutoSpec (Waters).

Resolución: 5000-100000 al 5% de altura de pico.

Matriz empleada: m-NBA (alcohol m-nitrobencílico).

G. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El fundamento de la técnica se basa en el principio de que la radiación electromagnética, que se hace incidir sobre una muestra, induce un momento dipolar cuya magnitud es proporcional al campo eléctrico aplicado.

Aunque IR y Raman se basan en transiciones entre estados vibracionales, no todas las vibraciones son activas en Raman y tampoco todas son activas en IR. Las vibraciones activas en IR son aquellas que suponen una modificación del momento dipolar del enlace y las vibraciones activas en Raman suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces¹⁴.

Según el tipo de interacción entre el campo eléctrico oscilante de la radiación excitante y el dipolo inducido oscilante asociado a un movimiento vibracional, existen tres términos principales para la dispersión: a) dispersión elástica o de Rayleigh que ocurre a la frecuencia de la radiación excitante, b) dispersión Raman Stokes (frecuencia = $\nu_o - \nu_m$) y c) anti-Stokes (frecuencia = $\nu_o + \nu_m$), siendo ν_o la frecuencia de la radiación oscilante y ν_m la frecuencia de la vibración de la molécula. La intensidad de estas líneas depende del cambio en la polarizabilidad de la molécula con la vibración y para vibraciones simétricas, está relacionada con el orden del enlace.

En este caso, los catalizadores se analizaron con un espectrofotómetro Renishaw equipado con un microscopio Olympus. La longitud de onda de excitación empleada fue 785 nm, a partir de un láser Renishaw HPNIR con una potencia de 15 mW.

H. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos.

En este caso, es necesario colocar al analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción.

Las bases teóricas de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear sugieren que ciertos núcleos atómicos podrían tener *spin* y momento magnético y, que, como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se produciría un desdoblamiento de sus niveles de energía¹⁵.

Los espectrómetros de resonancia magnética nuclear pueden operar mediante:

1. Técnica de irradiación continua
2. Técnica de impulsos

La mayor parte de los espectrómetros son de impulsos. En éstos el emisor está compuesto por un generador de señales sinusoidales (sintetizador de radiofrecuencias), un generador de señales cuadradas

(impulsos), un modulador (donde se produce la mezcla de estas dos señales) y un amplificador de potencia. La señal sinusoidal finalmente amplificada tiene una amplitud de 2000 voltios y una duración de varios μsec .

La señal amplificada es enviada a la bobina de un circuito resonante LC. Durante la irradiación, la muestra recibe energía y durante la recepción la propia muestra se convierte en un emisor de radiofrecuencias de baja intensidad. La señal emitida es recibida por la bobina y luego enviada al detector a través de un preamplificador. En el detector se lleva a cabo la transformación de la señal de radiofrecuencias en una señal de audio. Finalmente, la señal es enviada desde el receptor a la estación de datos donde se procede a su análisis de radiofrecuencias y de esa forma, la obtención del espectro de RMN.

Cuando esta técnica es aplicada a las muestras sólidas da lugar a bandas anchas y poco resueltas debido a interacciones anisotrópicas como lo serían las interacciones dipolares o cuadrupolares. Para aumentar la resolución del espectro se aplica la técnica de ángulo mágico (MAS), de forma que la muestra es girada a gran velocidad entorno a un eje inclinado $54^{\circ}44'$ con respecto al momento magnético β_0 , así la línea detectada estará centrada en el valor de desplazamiento químico isotrópico (σ_{iso}).

Los espectros de RMN de muestras en disolución han sido realizados en un espectrómetro Bruker AV 300 (300 MHz) disolviendo los distintos compuestos en el correspondiente disolvente deuterado; mientras que los espectros ^{13}C -RMN MAS de muestras sólidas fueron realizados en un espectrómetro Varian VXR-400WB a una frecuencia de 79.5 MHz, empleando una sonda Varian de alta velocidad para sólidos y rotores de óxidos de zirconio de 7 mm de diámetro, aplicando pulsos de

4 μ s y un tiempo entre pulsos de 60 segundos, girándose la muestra a 6.0 KHz.

I. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)

Esta técnica requiere radiación electromagnética de relativamente alta energía, con longitudes de onda en el intervalo de 200 a 400 nm, denominada espectroscopia ultravioleta y de 400 a 800 nm, espectroscopia visible.

La espectroscopia electrónica es posible debido a que la radiación ultravioleta y la luz visible poseen la energía suficiente como para transferir algunos de estos electrones a orbitales antienlazantes, creando por tanto un estado electrónico excitado. La disipación de la energía absorbida puede ocurrir en forma de reacción química, emisión de luz (fluorescencia, fosforescencia) o simplemente como emisión de calor¹⁶. Los enlaces σ orgánicos presentan una gran diferencia de energía entre orbitales enlazantes y antienlazantes. Para excitar los electrones de dichos enlaces se requieren longitudes de onda muy por debajo del intervalo útil (< 200 nm). En consecuencia, la técnica ha encontrado su mayor utilidad en el estudio de los sistemas π , en los que los orbitales ocupados y desocupados se encuentran mucho más próximos energéticamente.

Las bandas de absorción que aparecen en la región UV-Visible (200-800nm) del espectro electromagnético corresponden a transiciones entre los niveles electrónicos de átomos, iones, complejos o moléculas.

Las transiciones electrónicas que pueden tener lugar son:

. **Transiciones d-d:** Características de los complejos de metales de transición. Los metales de transición están caracterizados por una configuración electrónica $3d^n$, $4d^n$ o $5d^n$. Los iones aislados tienen cinco

orbitales d degenerados (con la misma energía). En un complejo, la degeneración desaparece debido al campo creado por los ligandos y los cinco orbitales d tienen diferentes energías de acuerdo con la simetría del complejo y la naturaleza de los ligandos. En este caso, la radiación incidente provoca transiciones de electrones de un orbital d a otro cuando el nivel d superior no está completamente ocupado ($0 < n < 10$). Las transiciones normalmente tienen lugar en la región del visible y son las responsables del color de la mayoría de los complejos.

. **Transferencia de carga:** Implican transferencias electrónicas desde un orbital ocupado localizado sobre un átomo donador a un orbital no ocupado localizado sobre un átomo aceptor y, al igual que los orbitales moleculares dependen de la geometría del complejo.

Las transferencias de carga que tienen lugar en la esfera del metal pueden ser de dos tipos: a) transferencia sobre el ligando ($M \rightarrow L$) y b) transferencia en sentido inverso ($L \rightarrow M$). Las bandas de absorción debidas a estas transiciones se encuentran en la región UV del espectro.

. **Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$:** Implican saltos de electrones π o electrones n entre orbitales moleculares de moléculas orgánicas. Estas transiciones tienen lugar en la región de UV. Otras transiciones ($n \rightarrow \sigma^*$ o $\sigma \rightarrow \sigma^*$) se encuentran únicamente en la región del ultravioleta lejano.

La espectroscopia UV-Visible aplicada a muestras sólidas, se conoce con el nombre de **Reflectancia Difusa**. La Reflectancia Difusa permite obtener información sobre el estado de oxidación y coordinación de los iones de metales de transición que puedan estar presentes en el catalizador sólido así como los cambios que tienen lugar durante los procesos de adsorción o la propia reacción química¹⁷.

El espectro de absorción se obtiene a partir de la ecuación de Kubelka-Munk:¹⁸

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. 3. 5}$$

donde, R_{∞} es la llamada reflectancia difusa de una muestra o lámina de espesor infinito ($d = \infty$) y $F(R_{\infty})$ es la función que se representa gráficamente.

Los espectros UV-Vis de los catalizadores 1-3[Au] se obtuvieron disolviendo estos compuestos en diclorometano de grado espectroscópico, registrándose los correspondientes espectros en un espectrofotómetro UV-2101PC. Los espectros de los catalizadores heterogéneos fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis scanning.

J. MÉTODOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

La voltamperometría consiste en aplicar un potencial variable, como señal de excitación, a una celda electroquímica que contiene un microelectrodo. La señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica.

Existen diferentes métodos voltamperométricos que utilizan diferentes señales de excitación, caracterizadas por relaciones potencial/tiempo como las representadas en la figura 3.3:

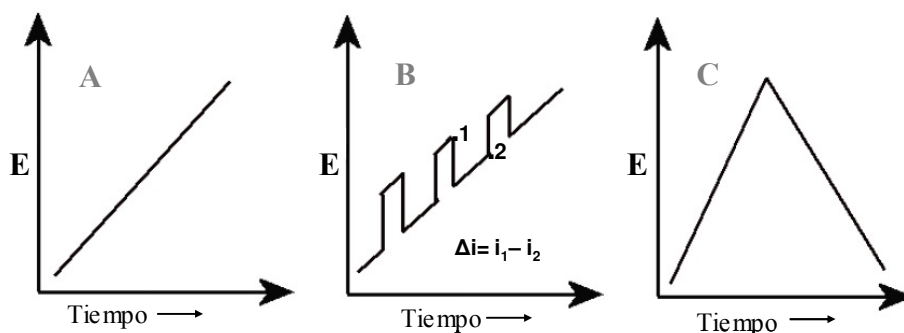


Figura 3. 3. Señales de potencial de excitación empleadas en voltamperometría:
A. Barrido lineal B. Onda cuadrada C. Triangular

. En la **voltamperometría de barrido lineal** (*linear potential scan voltammetry*, LSV) las medidas son tomadas aplicando un potencial que varía linealmente con el tiempo con velocidades de barrido entre 1 y 1000 mV/s.

. En la **voltamperometría cíclica**, el potencial se hacía variar de forma lineal con el tiempo pero barriendo inicialmente desde un cierto potencial de arranque hasta un potencial extremo dado, invirtiendo seguidamente el barrido de potencial hasta alcanzar nuevamente el potencial de arranque. Este ciclo de excitación podía repetirse opcionalmente varias veces. La dirección del barrido inicial podía ser en el sentido de los potenciales negativos, lo que se conoce como barrido catódico inicial, o en la dirección los potenciales positivos, hablándose entonces de barrido anódico inicial.

. En la **voltamperometría de onda cuadrada** se aplica un potencial escalonado resultante de la superposición de un barrido lineal de potencial y de pulsos de altura, amplitud y frecuencia determinados. Este método voltamperométrico presenta como ventajas las de permitir barridos de una elevada velocidad, ofrecer en general una elevada sensibilidad y mostrar una escasa distorsión debida a efectos capacitivos en la celda. Se opera a unas condiciones en las que a una frecuencia del impulso de 200 Hz, un barrido de 1 V requeriría tan sólo 5 s¹⁹.

En una reacción de reducción reversible, el tamaño de un impulso es suficientemente elevado como para que tenga lugar la oxidación del producto formado de avance durante el impulso inverso. El impulso de avance produce una intensidad catódica i_1 , mientras que el impulso inverso da una intensidad anódica i_2 . Los voltamperogramas son el resultado de la representación de la diferencia entre estas dos intensidades Δi (figura 3.3, B). Esta diferencia es directamente proporcional a la concentración. Debido a la velocidad de la medida, es posible aumentar la precisión del análisis haciendo un promedio de los resultados de diversos barridos voltamperométricos. Se han publicado límites de detección para voltamperometría de onda cuadrada de 10^{-7} a 10^{-8} M.

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas se empleó un equipo BAS CV50W conectado a una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se emplearon electrodos de carbón vitrificado (BAS MF 2012, área 0.071 cm^2), en lo sucesivo descrito mediante las siglas GCE (*glassy carbon electrode*) y de oro (BAS MF 2010, área 0.018 cm^2). Como electrodo de referencia se utilizó uno de AgCl (3 M NaCl)/Ag y como electrodo auxiliar uno de alambre de platino. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo tras sumergir los electrodos en una disolución de acetonitrilo que contenía el analito y un exceso de Bu_4NPF_6 (0.1 M) actuando como electrolito soporte. Las medidas se llevaron a cabo tras degasificar la disolución electrolítica por burbujeo de Ar durante 7 min y sin agitación.

K. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para conocer la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro en materiales heterogéneos se recurre a la microscopía electrónica de transmisión.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en un cañón. A continuación, estos electrones pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y antes de alcanzar la muestra el haz es modificado por las lentes condensadoras.

Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos de forma que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen⁷.

Los análisis fueron realizados en un microscopio Philips CM 300 FEG system con un voltaje de operación de 100 KV. Las muestras fueron suspendidas en una disolución de diclorometano y posteriormente se depositó una alícuota de dichas suspensiones sobre una rejilla metálica con agujeros.

IV. PROCEDIMIENTOS GENERALES

A. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

En un vial de 5 ml se introdujeron 1 mmol del alquino, 0.5 mmoles de amina y 0.15 mmoles de dodecano como patrón interno. A continuación se adicionó 1 ml de tolueno anhidro y por último 0.025 mmoles del catalizador de Au(III).

Una vez cerrado el vial se dejó agitando a temperatura ambiente durante 22 h. Transcurrido este tiempo se analizó el crudo de reacción mediante cromatografía gaseosa.

Reacción de hidroaminación con aditivos:

En un vial de 5 ml se pesaron 0.05 mmoles del aditivo, (NH_4PF_6 , AgBF_4 , etc.), 0.025 mmoles del complejo $3[\text{Au}]$ y 1 ml de tolueno. Se dejó agitar a temperatura ambiente durante 1h y posteriormente se añadieron el alquino, la amina y el patrón interno en las mismas proporciones que las indicadas anteriormente (1:0.5:0.15). La reacción se agitó durante 22 h a temperatura ambiente.

1.2. CATÁLISIS HETEROGÉNEA

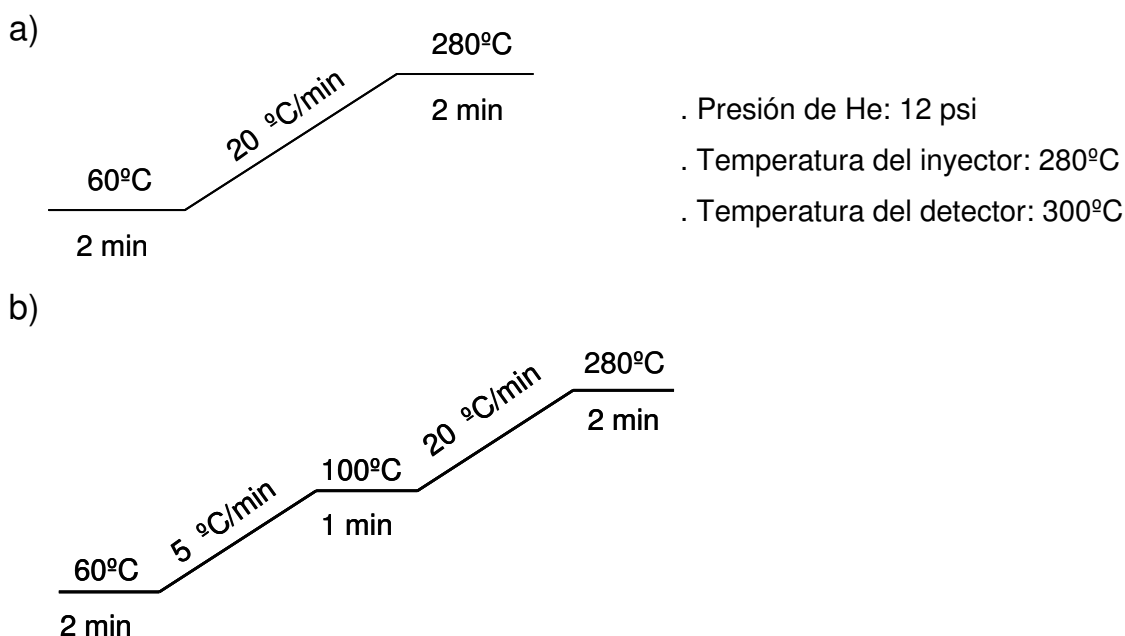
En un vial de 5 ml se introdujeron 1 mmol del alquino, 1 mmol de amina y 0.30 mmoles de dodecano como patrón interno. A continuación, se añadieron 1 ml de tolueno anhidro y por último el catalizador sólido (0.0125 mmoles).

La reacción se dejó agitando durante 22h a 100 °C y posteriormente se llevó a cabo el análisis cromatográfico.

2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Las reacciones de hidroaminación fueron analizadas por cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard Series II 5890 equipado de un detector de llama (FID). Para la separación de los productos se empleó una columna capilar HP-5 (5% de fenilmetilpolisiloxano) de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno.

Se utilizaron dos programas de temperaturas distintos dependiendo de los reactivos empleados. A continuación se describen las condiciones de análisis generales (a) y las empleadas para la separación de productos en el caso de la hidroaminación de 1-octino con anilina (b).



Esquema 3. 4. Programas de temperatura empleados para el análisis de los productos en la reacción de hidroaminación: a) condiciones generales de análisis y b) condiciones empleadas en la separación de productos de hidroaminación de 1-octino con anilina.

Los productos de reacción fueron identificados por GC-MS, empleando para ello un cromatógrafo Fisons GC 8000, equipado con una columna capilar DB5 acoplado a su vez a un espectrómetro de masas Fisons MD 800 cuadrupolar y por espectroscopia de RMN. Estas medidas se llevaron a cabo en un Varian Géminis a 300MHz.

Con objeto de identificar los productos de reacción y calcular sus factores de respuesta se procedió al aislamiento y purificación de estos productos. Para ello se llevó a cabo la reacción de hidroaminación correspondiente, con el catalizador de oro heterogéneo ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$) en condiciones anhidras hasta una conversión del 100%. Posteriormente se filtró el catalizador y se rotavaporó el crudo de reacción a 90 °C, obteniéndose únicamente las iminas correspondientes en forma de aceite.

2.1. REACCIONES DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON AMINAS AROMÁTICAS

En todos los casos se obtuvieron dos productos de reacción, uno correspondiente a la imina Markovnikov y otro procedente de la hidrólisis de la imina y que correspondió a la cetona 2-octanona.

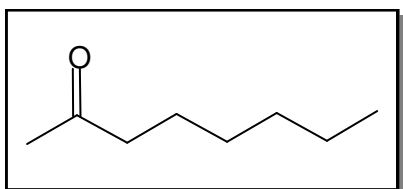


Figura 3. 4. 2-octanona.

t_R (min): 6.75-9.96 (rampa a y b)

GC-MS (m/z): 128, 113, 85, 71, 58, 43

$^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
0.90 (t, $J= 6.6$ Hz, 3H), 1.24-1.36 (m, 6H), 1.47-1.60 (m, 2H), 2.46 (t, $J= 7.3$ Hz, 2H), 2.12 (s, 3H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
14.8, 24.0, 25.3, 30.2, 30.4, 33.2, 44.7, 212.3

**2.1.1. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON ANILINA:
OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN) ANILINA**

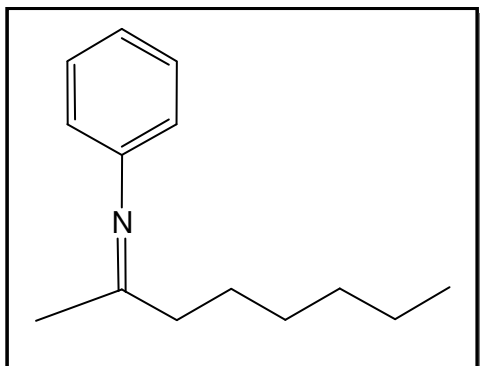


Figura 3. 5. N-(2-octiliden) anilina.

t_R (min): 18,94

GC-MS (m/z): 203, 188, 174, 160, 146, 132, 118, 104, 92,77

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):

0.83 - 0.91 (m, 3H), 1.15 - 1.41 (m, 6H), 1.66 (m, 2H), 1.76 + 2.14 (s, 3H), 2.39 (m, 2H), 6.67 (m, 2H), 7.01 (m, 1H), 7.27 (m, 2H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):

172.1, 151.7 + 151.1, 129.9 + 122.8, 128.8 + 128.7, 119.5, 41.7 + 34.1, 29.1 + 29.0, 26.8 + 26.3, 25.9 + 19.4, 22.6 + 22.4, 14.1 + 14.0

**2.1.2. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-METOXIANILINA:
OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-METOXIANILINA**

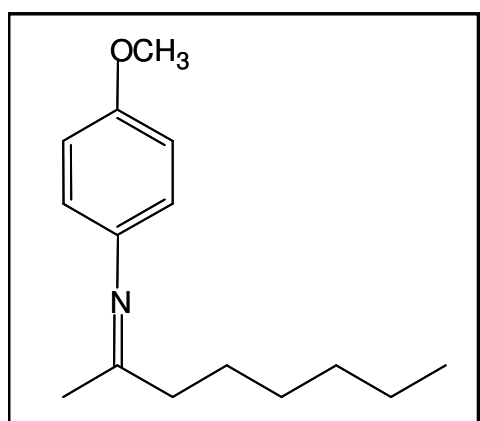


Figura 3. 6. N-(2-octiliden)-4-metoxi-anilina.

t_R (min): 20.55

GC-MS (m/z): 233, 218, 204, 190, 176, 163, 148, 134, 122, 107, 92, 77

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):

0.85-0.91 (m, 3H), 1.14-1.42 (m, 6H), 1.47 + 1.67 (m, 2H), 1.75 + 2.10 (s, 3H), 2.12 + 2.37 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 6.59 (m, 2H), 6.83 (m, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):

14.2 + 14.1, 22.8 + 23.0, 19.4 + 26.0, 26.6 + 27.2, 29.5 + 29.6, 31.8 + 32.1, 34.1 + 42.0, 55.7, 114.4, 120.8, 145.5, 156.0 + 155.9, 173

2.1.3. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-TRIFLUOROMETILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-TRIFLUOROMETILANILINA

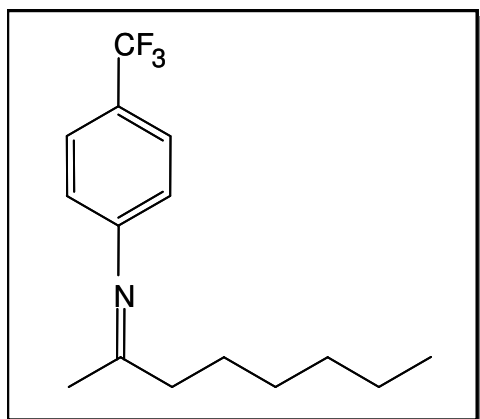


Figura 3. 7. N-(2-octiliden)-4-trifluorometilanilina.

t_R (min): 18.20

GC-MS: 271, 256, 252, 242, 228, 214, 200, 186, 162, 143

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 0.54-0.90 (m, 3H), 1.01-1.36 (m, 6H),
 1.37-1.55 (m, 3H), 1.79 + 2.10 (s, 3H),
 2.04 + 2.34 (m, 2H), 6.60 (d, $J = 8.5$ Hz,
 2H), 7.31 (d, $J = 8.5$ Hz)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 14.3 + 14.4, 19.6 + 24.7, 22.9 + 23.0,
 27.8 + 28.4, 29.2 + 29.3, 31.9 + 33.1,
 32.0 + 31.9 + 123.5, 129.2 + 129.7,
 130.5, 149.8, 159.7, 147.8, 172.3

2.1.4. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-BROMOANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-BROMOANILINA

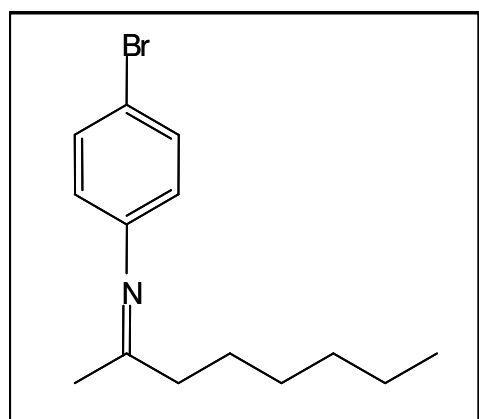


Figura 3. 8. N-(2-octiliden)-4-bromoanilina.

t_R (min): 17.60

GC-MS: 281, 266, 252, 238, 224, 210, 196, 110, 95, 75

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 0.84 - 0.92 (m, 3H), 1.13 - 1.43 (m, 6H),
 1.43 + 1.62 (m, 2H), 1.73 + 2.09 (s, 3H),
 2.10 + 2.37 (m, 2H), 6.65 (m, 2H), 7.24
 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 13.8 + 13.9, 22.5 + 22.7, 19.3 + 25.7,
 26.2 + 26.9, 29.1 + 29.2, 31.5 + 31.8,
 34.2 + 41.5, 120.9, 127.8, 128.8 +
 128.9, 150.2, 172.8

2.1.5. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 4-METILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-4-METILANILINA

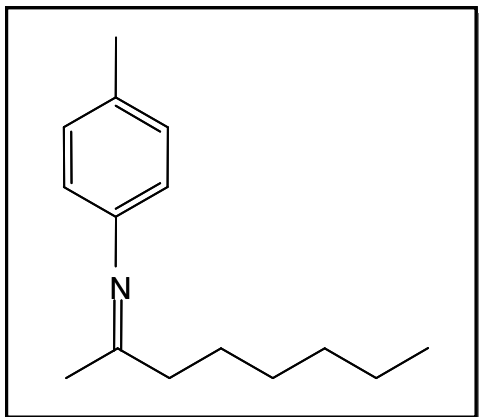


Figura 3. 9. N-(2-octiliden)-4-metil-anilina.

$t_R(\text{min})$: 19.53

GC-MS: 217, 202, 188, 174, 160, 148, 147, 132, 106, 91, 77, 65

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 0.71-0.86 (m, 3H), 1.13-1.42 (m, 6H),
 1.43-1.63 (m, 2H), 1.67 + 2.02 (s, 3H),
 2.14 (s, 3H), 2.03 + 2.30 (m, 2H), 6.46-
 6.42 (m, 2H), 7.04- 7.17 (m, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 14.4 + 14.5, 19.6, 19.7 + 24.2, 22.8 +
 22.9, 29.3 + 29.4, 34.4, 42.2, 119.8 +
 119.9, 120.0, 125.7, 127.9, 130.0 +
 130.1, 148.9 + 149.5, 172.5

2.1.6. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-OCTINO CON 3,5-DITRIFLUOROMETILANILINA: OBTENCIÓN DE N-(2-OCTILIDEN)-3,5-DITRIFLUOROMETILANILINA

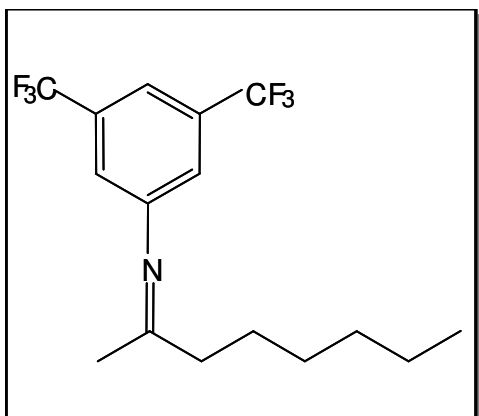


Figura 3. 10. N-(2-octiliden)-3,5-di-trifluorometilanilina.

$t_R(\text{min})$: 17.75

GC-MS: 339, 320, 310, 296, 282, 268, 254, 240, 213, 194, 163, 144

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 0.73-0.87 (m, 3H), 1.12-1.20 (m, 6H),
 1.42-1.55 (m, 2H), 2.06 + 2.10 (s, 3H),
 2.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.10-7.20 (m,
 3H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 14.4, 22.7 + 23.9, 29.0 + 30.3, 32.0,
 44.3, 111.6, 145.8, 117.4, 132.7 +
 133.1, 147.8, 181.4

2.2. REACCIÓN DE HIDROAMINACIÓN DE 1-FENILACETILENO CON ANILINA: OBTENCIÓN DE N-(1-FENILETILIDEN) ANILINA

También en este caso, se observaron dos únicos productos de reacción, correspondientes a la imina Markovnikov y a la acetofenona (proveniente de la hidrólisis de la propia imina).

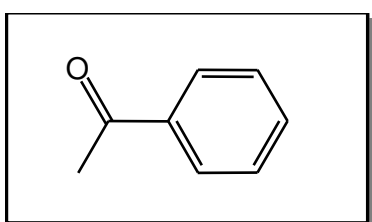


Figura 3. 11. Acetofenona

t_R (min): 7.60

GC-MS (m/z): 120, 105, 77, 63, 51

$^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
2.57 (s, 3H), 7.47 (t, $J= 6.9$ Hz, 2H),
7.59 (t, $J= 6.2$ Hz), 7.97 (d, $J= 7.2$ Hz,
1H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
27.1, 129.8, 130.1, 134.8, 138.7, 200.8

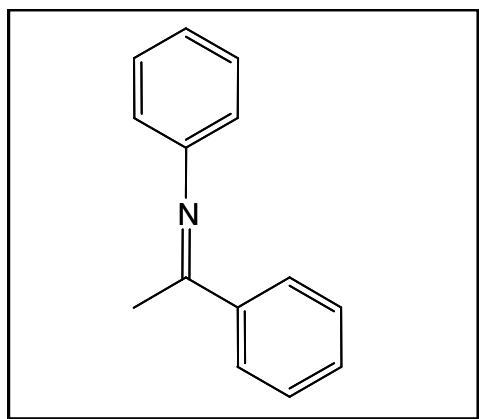


Figura 3. 12. N-(1-feniletilden) anilina.

t_R (min): 12.99

GC-MS (m/z): 195, 180, 152, 118, 77

$^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
2.14 (s, 3H), 7.83-7.93 (m, 2H), 7.16-
7.40 (m, 8H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
16.3, 118.3, 122.2, 126.11, 127.3,
127.9, 129.4, 138.43, 150.63, 164.4

B. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las reacciones de epoxidación se llevaron a cabo con dos oxidantes diferentes variando las condiciones de reacción en cada caso.

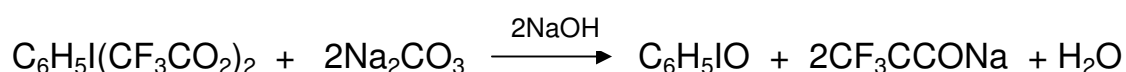
1.1. EPOXIDACIÓN CON NaOCl

El primer oxidante empleado fue el hipoclorito sódico, NaOCl, elaborado a partir de la disolución comercial de este oxidante al 4% en cloro activo. A 10 ml de esta disolución comercial se añadieron 4 ml de Na_2HPO_4 0.05 M y posteriormente se ajustó el pH hasta un valor final de 11.32²⁰. Esta disolución se conservó a 0-4°C.

Las reacciones de epoxidación se llevaron a cabo en un tubo de vidrio donde se introdujeron 0.30 mmoles de la olefina, 15.48 mg (0.09 mmoles) de dodecano empleado como patrón interno, 0.015 mmoles de catalizador y 2 ml de diclorometano, con agitación a 0 °C. Por último, se adicionaron 2 ml de la disolución de NaOCl (pH: 11.32). El curso de la reacción se siguió tomando muestras de forma periódica que fueron analizadas en un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID. Se calcularon los factores de respuesta tanto para las olefinas como para los epóxidos, con el fin de conocer los valores de conversión, rendimiento y selectividad. Las muestras obtenidas fueron también analizadas por cromatografía líquida o gaseosa empleando una columna quiral para obtener de esta forma el valor del ee.

1.2. EPOXIDACIÓN CON PhIO

Otro oxidante utilizado fue el iodosobenceno, PhIO. Para su síntesis se mezclaron 5 g de [bis-(trifluoroacetoxi)yodo] benceno, 2.89 g de Na₂CO₃ anhidro y 10 g de hielo picado en un mortero sumergido en un baño de hielo. La mezcla se trituró hasta que el hielo se fundió quedando una pasta a la que se añadieron 8.12 ml de NaOH 5 N en porciones de 2 ml, agitando tras cada adición²¹ (esquema 3.5).



Esquema 3. 5. Síntesis de iodosobenceno.

Posteriormente se añadieron 6ml de agua destilada para dar una mezcla más fluida que se dejó reposar durante 12 horas a 0-4 °C. Una vez transcurrido este tiempo, el sólido se filtró, llevándose a continuación a un vaso de precipitado donde se añadieron 20 ml de agua. La mezcla se agitó durante 10 minutos volviéndose nuevamente a filtrar. Esta operación se realizó tres veces.

El sólido obtenido tras los lavados se dejó secar al aire, lavándose a continuación con cloroformo. Finalmente, se filtró y una vez más se dejó secar al aire.

Las reacciones de oxidación con PhIO se llevaron a cabo en un matraz de dos bocas, acoplado a una de ellas un burbujeador de N₂ para evitar la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Se emplearon 0.50 mmoles de olefina, 25.81 mg (0.15 mmoles) de dodecano usado como patrón interno y 0.025 mmoles del catalizador de oro correspondiente. Se añadieron 4 ml de diclorometano anhidro y posteriormente 110 mg (0.50 mmoles) de PhIO. La reacción transcurrió a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. Como en el caso

anterior, el transcurso de la reacción se siguió por cromatografía gaseosa conociendo los factores de respuesta de olefinas y epóxidos.

En las reacciones llevadas a cabo empleando catalizadores sólidos, éstos se recuperaron por filtración siendo lavados exhaustivamente con diclorometano para ser empleados posteriormente en sucesivos reusos.

1.3. EPOXIDACIÓN CON NaOCl/PhIO Y FLUJO DE OXÍGENO

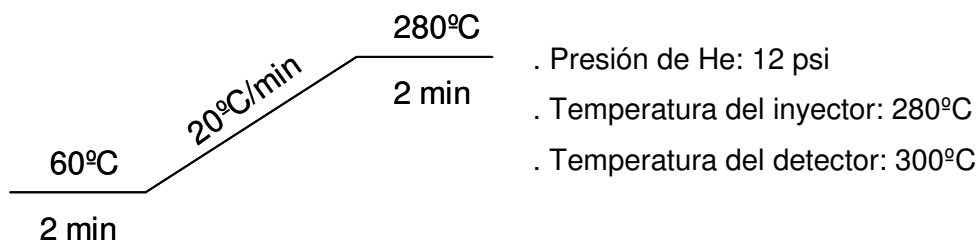
Las reacciones de epoxidación con NaOCl en presencia de oxígeno se llevaron a cabo burbujeando una corriente de este gas (2.4 ± 0.2 ml/min) directamente en el tubo de reacción, al que además se acopló una salida, trabajando de este modo a presión atmosférica.

Las reacciones de epoxidación con PhIO en presencia de oxígeno también se llevaron a cabo haciendo pasar una corriente de este gas (2.4 ± 0.2 ml/min); aunque a diferencia del procedimiento anterior, al matraz de reacción se acopló un refrigerante con una salida en la parte superior para evitar la pérdida de disolvente ya que las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Las reacciones de epoxidación fueron analizadas por cromatografía gaseosa empleando un equipo Hewlett Packard Series II 5890 dotado de un detector de llama (FID). Para la separación de los productos se empleó una columna capilar HP-5 (5% de fenilmetilpolisiloxano) de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. El programa de temperatura con el que se llevó a cabo la separación de

los analitos se detalla en el esquema 3.6 junto con las condiciones de trabajo del cromatógrafo.



Esquema 3. 6. Programa de temperatura para la separación de los productos de epoxidación.

Los productos fueron identificados por GC-MS en un cromatógrafo Agilent 6890N con una columna capilar DB5 (5% de fenilmetilpolisiloxano) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N cuadrupolar. Para llevar a cabo una identificación inequívoca de los productos de reacción, éstos fueron preparados de forma paralela empleando métodos generales de síntesis²².

La separación de los enantiómeros se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa y/o cromatografía líquida. El cromatógrafo de gases empleado en este caso fue un Fisons GC 8000 equipado con un detector de llama. El HPLC empleado fue un WATER 600 Controller acoplado a un detector de UV Water 996 (Photodiode Array) y un detector polarimétrico Jasco OR-990.

A continuación, se describen los datos de caracterización de los epóxidos obtenidos con las distintas olefinas, así como las condiciones empleadas para la separación de sus enantiómeros.

2.1. EPOXIDACIÓN DE 1-FENILCICLOHEXENO: OBTENCIÓN DE 1-FENIL-1,2-EPOXICICLOHEXANO

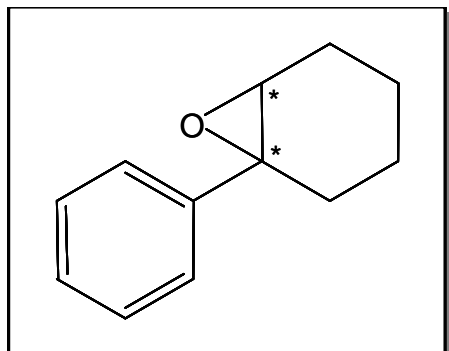


Figura 3. 13. 1-fenil-1,2-epoxiciclohexano

t_R (min): 11.03

GC-MS (m/z): 174, 159, 145, 129, 115, 103, 91, 77

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
1.16-1.32 (m, 1H), 1.36-1.60 (m, 1H), 1.87-1.96 (m, 2H), 1.99-2.10 (m, 1H), 2.15-2.26 (m, 1H), 3.00 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.14-7.34 (m, 5H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
18.7, 19.0, 23.6, 27.7, 59.1, 60.7, 141.0, 124.0, 126.1, 127.2

Separación de enantiómeros:

HPLC, Chiralcel OD-H

99:1 (Hexano: Etanol)

Flujo: 0.5 ml/min

t_R (min): 9.45-9.77

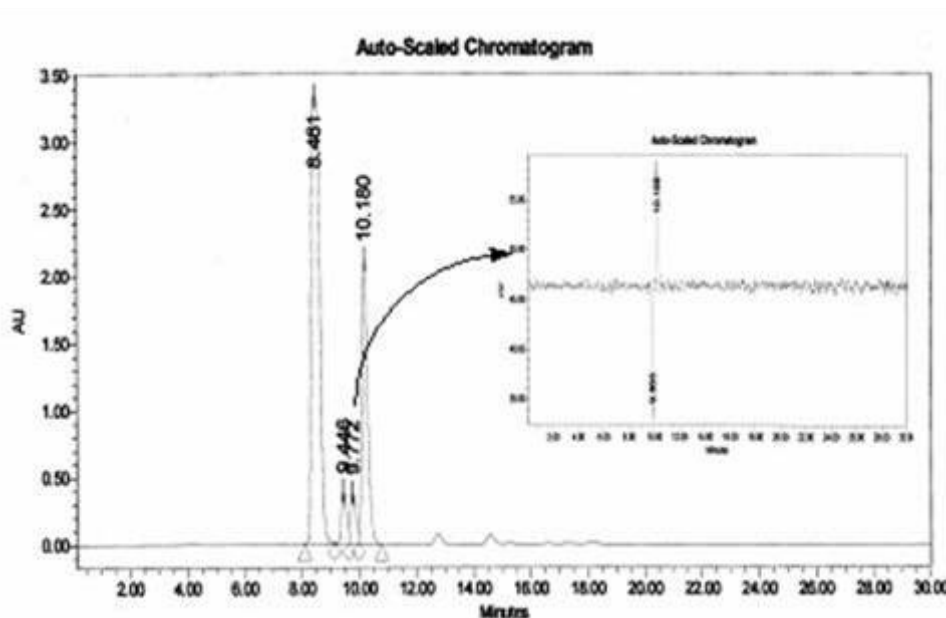


Figura 3. 14. Separación de enantiómeros del 1-fenil-1,2-epoxiciclohexano mediante HPLC, empleando un detector de UV y un detector polarimétrico.

2.2. EPOXIDACIÓN DE INDENO: OBTENCIÓN DE 1,2-EPOXIINDANO

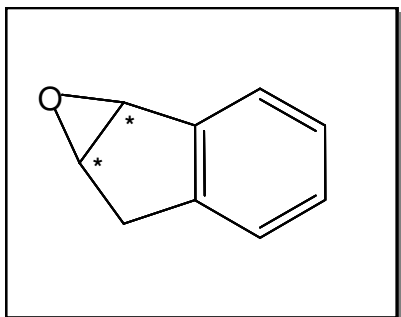


Figura 3. 15. 1,2-epoxiindano

t_R : 15.28 min

GC-MS (m/z): 132, 115, 104, 89, 78

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 2.71 (dd, $J = 5.6, 15.8$ Hz, 1H), 3.23 (dd, $J = 6.8, 16.0$ Hz, 1H), 3.62 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H), 4.66 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H), 7.23-7.09 (m, 4H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 39.3, 58.7, 65.7, 127.4, 128.9, 140.4, 141.0

Separación de enantiómeros:

HPLC, Chiralcel OB-H

99:1 (Hexano: Etanol)

Flujo: 0.5 ml/min

t_R (min): 27.67- 33.58

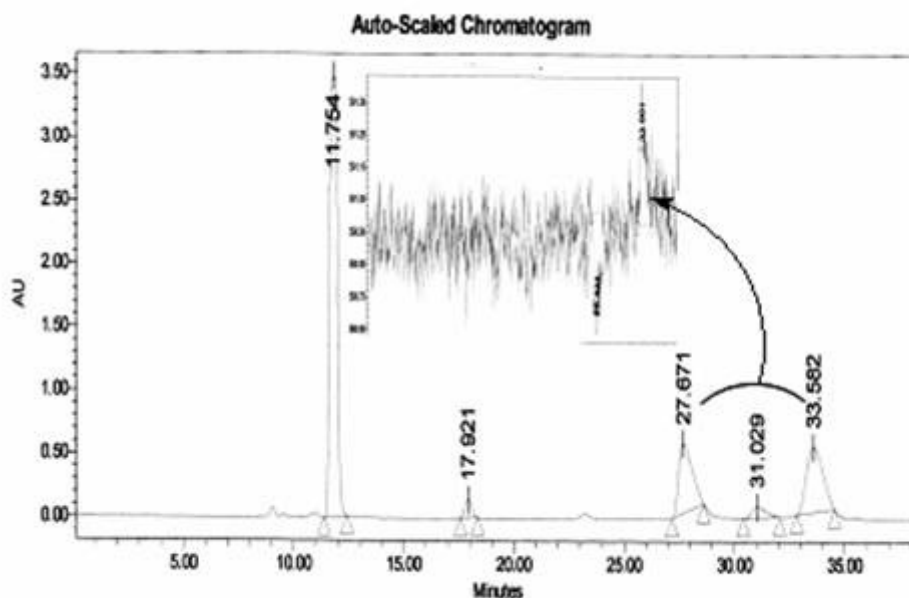


Figura 3. 16. Separación de enantiómeros del 1,2-epoxiindano mediante HPLC, empleando un detector de UV y un detector polarimétrico.

2.3. EPOXIDACIÓN DE 1,2-DIHIDRONAFTALENO: OBTENCIÓN DE 1,2-EPOXI-1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO

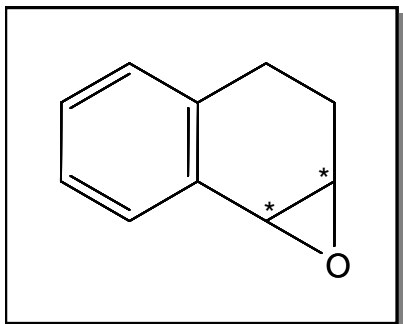


Figura 3. 17. 1,2-epoxi-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno

t_R : 14.72 min

GC-MS (m/z): 146, 131, 115, 104, 91, 78

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
 1.67-1.85 (m, 2H), 1.99-2.13 (m, 1H),
 2.73-2.83 (m, 2H), 4.26 (d, $J=6.8$ Hz, 1H),
 6.96-7.04 (m, 2H), 7.05-7.14 (m, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
 24.6, 26.8, 53.2, 55.6, 126.4, 128.6,
 135.8, 137.0

Separación de enantiómeros:

HPLC, Chiralcel OB-H

95:5 (Hexano: Etanol)

Flujo: 0.5 ml/min

t_R (min): 16.08- 17.54

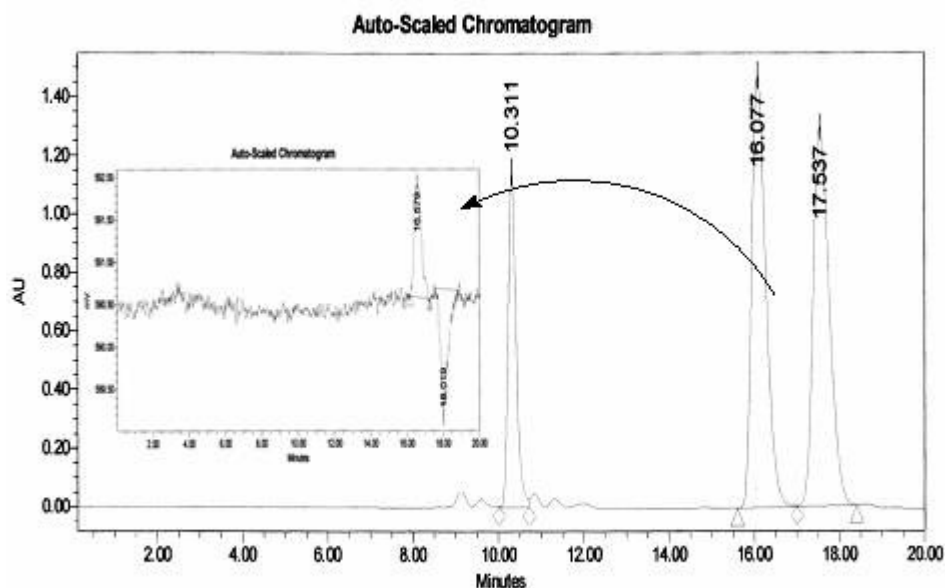
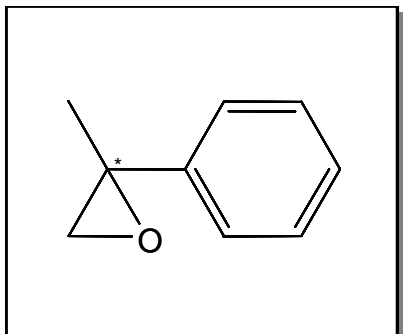


Figura 3. 18. Separación de enantiómeros del 1,2-epoxi-1,2,3,4,-tetrahidronaftaleno mediante HPLC, empleando un detector de UV y un detector polarimétrico

2.4. EPOXIDACIÓN DE α -METILESTIRENO: OBTENCIÓN DE 2-FENIL-1,2-EPOXIPROPANO



t_R : 5.40 min

GC-MS: 133, 118, 103, 91, 78, 63, 51

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
1.62 (s, 3H), 2.70 (d, $J= 5.3\text{Hz}$, 1H),
2.87 (d, $J= 5.3\text{ Hz}$, 1H), 7.15-7.30 (m, 5H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
22.2, 55.0, 55.4, 125.7, 127.9, 128.8,
141.6

Figura 3. 19. 2-fenil-1,2-epoxi-
propano

Separación de enantiómeros:

CG, BETA-DEX

P^{on} He: 12 psi T^{a} Inyector: 180 °C T^{a} Detector: 280 °C Isotherma: 70 °C

t_R (min): 57.92 – 58.21

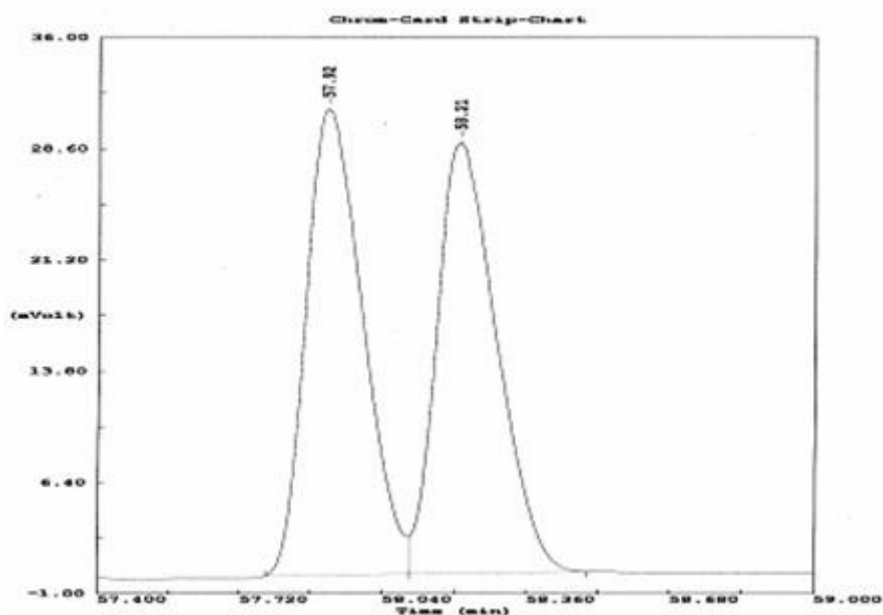
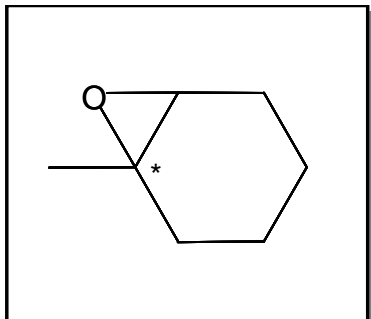


Figura 3. 20. Separación de enantiómeros del 2-fenil-1,2-epoxipropano mediante cromatografía gaseosa.

2.5. EPOXIDACIÓN DE 1-METILCICLOHEXENO: OBTENCIÓN DE 1-METIL-1,2-EPOXICICLOHEXANO



t_R (min): 5.47

GC-MS (m/z): 111, 97, 83, 69, 55

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm):
1.23 (s, 3H), 1.27-1.41 (m, 2H),
1.75-1.87 (m, 3H), 2.89 (m, 1H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm):
18.3, 18.7, 22.6, 23.4, 28.5, 56.3,
58.3

Figura 3. 21. 1-metil-1,2-epoxi-ciclohexano.

Separación de enantiómeros:

CG, Chiraldex G-PN

P^{on} He: 12 psi T^{a} Inyector: 180 °C T^{a} Detector: 280 °C Isoterma: 35 °C

t_R (min): 46.16 – 48.21

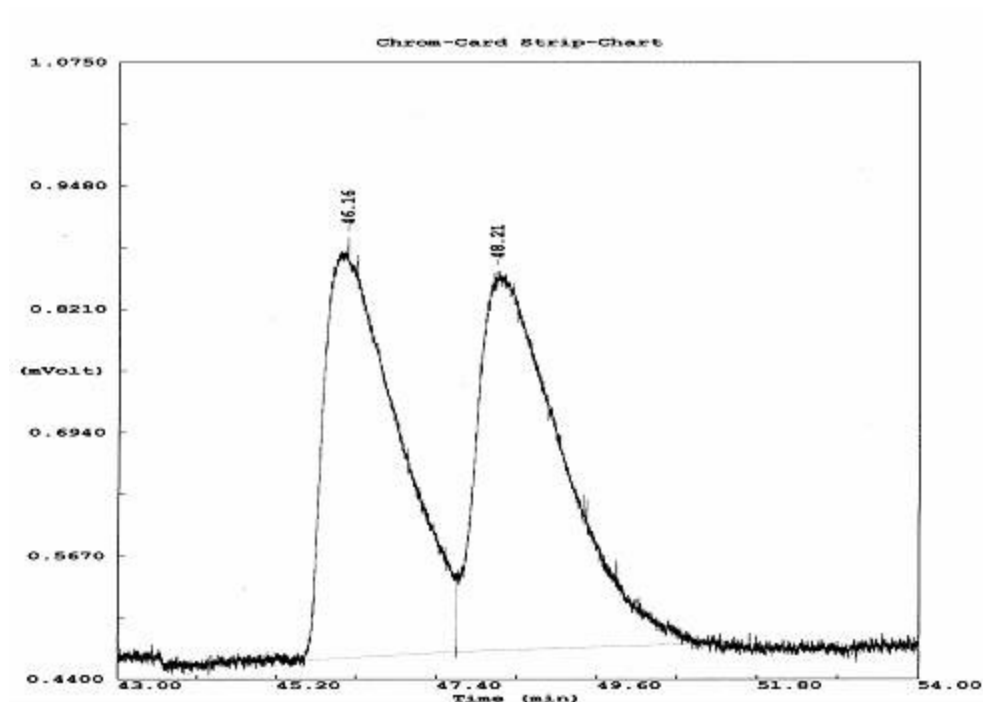


Figura 3. 22. Separación de enantiómeros del 1-metil-1,2-epoxi-ciclohexano mediante cromatografía gaseosa.

C. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las reacciones de ciclopropanación se llevaron a cabo en un matraz de dos bocas de 10 ml de capacidad. En una de las bocas se acopló un burbujeador de nitrógeno y en la otra un septum a través del cual se adicionó diazoacetato de etilo (EDA). La adición de EDA se realizó lentamente para evitar los productos de dimerización, maleato de dietilo y fumarato de dietilo. Para ello, la adición se llevó a cabo con ayuda de una bomba perfusora.

En un matraz se introdujeron 5 mmoles de la olefina y 14.5 mg (0.085 mmoles) de dodecano junto con 1 ml de dicloroetano anhidro. Posteriormente se añadió el catalizador de oro (5% mmoles) y 1 ml de EDA, 1M en dicloroetano, en el transcurso de dos horas.

La reacción tuvo lugar a temperatura ambiente y atmósfera inerte.

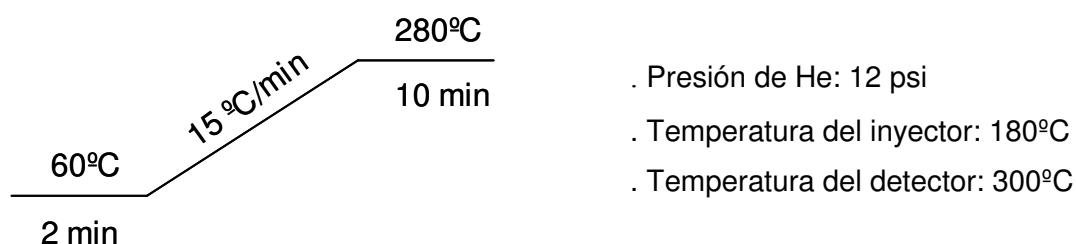
En el caso de emplearse catalizadores heterogéneos, las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C y atmósfera inerte. Una vez transcurridas 24 h, los catalizadores fueron filtrados y lavados sucesivas veces con diclorometano. Se dejaron secar al aire y posteriormente a vacío para eliminar los restos de disolvente y ser empleados en sucesivos reusos.

2. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

A las 24 h de reacción se extraía una alícuota que era analizada por cromatografía gaseosa empleando un equipo Hewlett Packard Series II 5890 dotado de un detector de llama (FID). Para la separación de los

productos se empleó una columna capilar HP-5 (5% de fenilmetilpolisiloxano) de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno.

El programa de temperatura con el que se llevó a cabo la separación de los analitos se detalla en el esquema 3.7, junto con las condiciones cromatográficas empleadas.



Esquema 3. 7. Programa de temperatura empleado para la separación de los productos de ciclopropanación.

Los productos de reacción fueron identificados por GC-MS mediante un cromatógrafo Agilent 6890N 8000 (con una columna capilar DB5) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N cuadrupolar. La presencia de los ciclopropanos fue confirmada por espectroscopia de ^1H -RMN. Los espectros fueron registrados en un equipo Varian Géminis a 300 MHz.

Para la separación de los enantiómeros obtenidos en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA se llevó a cabo la reacción empleando un 5% molar de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ atendiendo a las condiciones experimentales detalladas en el apartado anterior, a excepción del disolvente, que en este caso era una mezcla diclorometano: acetonitrilo 1:1. La separación de los enantiómeros se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Fisons GC 8000.

Los productos de reacción fumarato de dietilo y maleato de dietilo fueron productos minoritarios en la mayoría de los casos (1-3%) como consecuencia de la dimerización del diazoacetato de etilo. A continuación se detallan los datos de caracterización más característicos de estos compuestos:

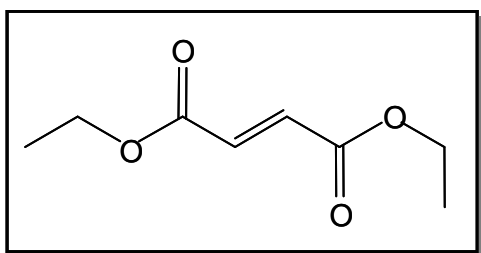


Figura 3. 23. Fumarato de dietilo.

t_R (min): 9.63

GC-MS (m/z): 143, 127, 117, 99, 81, 71, 55

$^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 1.28 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 4.22 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 6.80 (s, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm): 14.4, 61.6, 134.0, 165.3

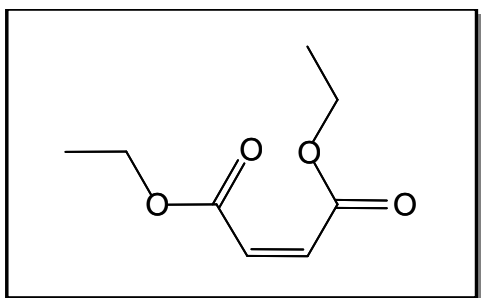


Figura 3. 24. Maleato de dietilo.

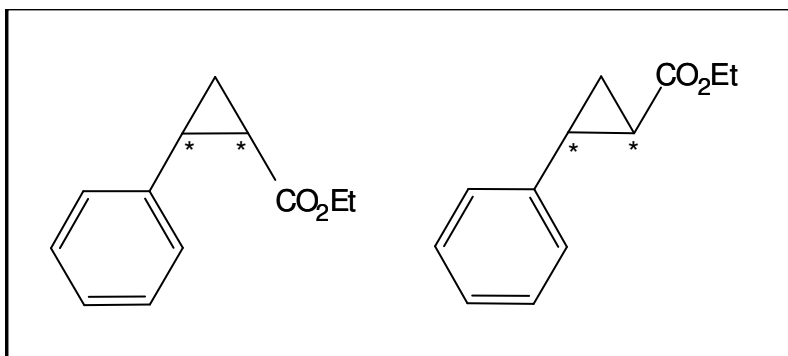
t_R (min): 9.70

GC-MS (m/z): 143, 127, 99, 82, 71, 54

$^1\text{H-RMN}$, (CDCl_3 , 300MHz), δ (ppm): 1.31 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 4.25 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 6.25 (s, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ (ppm): 13.3, 60.7, 129.1, 164.4

2.1. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE ESTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO



CIS

t_R (min): 11.19

GC-MS (m/z): 190, 175, 162, 144, 133, 117, 107,91

TRANS

t_R (min): 11.63

GC-MS (m/z): 190, 175, 162, 145, 135, 117, 107,91

Figura 3. 25. Isómeros *cis/trans*-2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo.

Separación de enantiómeros:

CG, BETA-DEX

P^{on} He: 12 psi

T^a Inyector: 180 °C

T^a Detector: 280 °C

100 (60')- 1°C/min-180 °(30')

t_R (min): 100.7-101.6 (*cis*), 104.4-104.9 (*trans*)

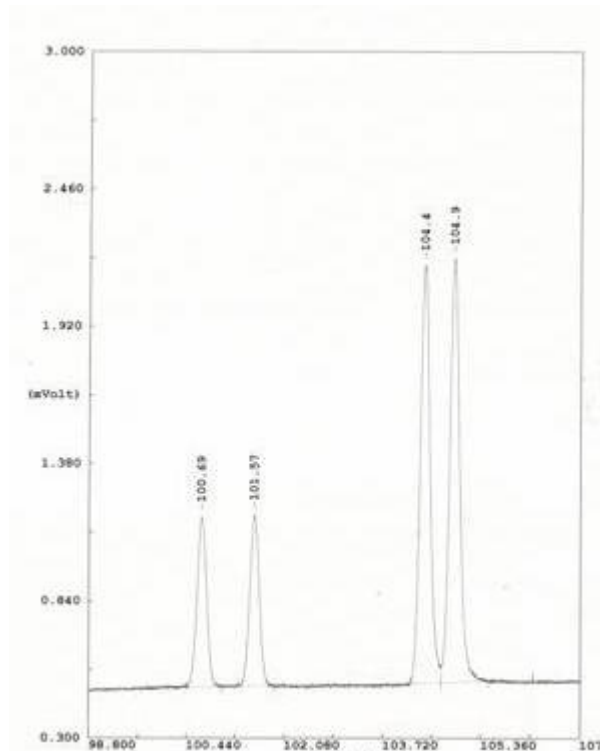


Figura 3. 26. Separación de los enantiómeros correspondientes a los isómeros *cis/trans*-2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo.

2.2. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE 4-TRIFLUOROMETILESTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO

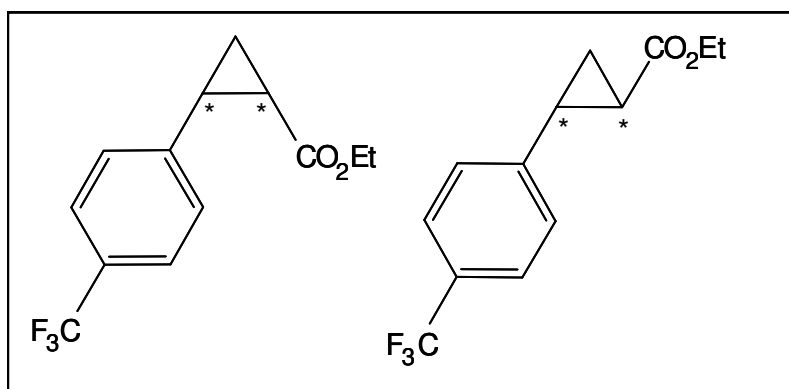


Figura 3. 27. Isómeros *cis/trans*-2(4-trifluorometilfenil)ciclopropanocarboxilato de etilo.

CIS

t_R (min): 10.81

GC-MS (m/z): 258, 239, 230, 213, 203, 195, 185, 175, 165, 155, 145, 137, 127, 115, 103, 89, 75

TRANS

t_R (min): 11.22

GC-MS (m/z): 258, 239, 230, 213, 203, 193 (195), 185, 175, 165, 153, 145, 137, 127, 115, 103, 89, 75

2.3. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE 1-OCTENO CON DIAZOACETATO DE ETILO

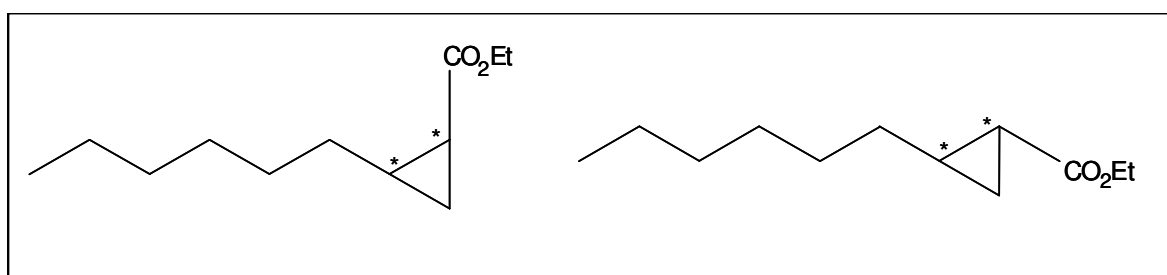


Figura 3. 28. Isómeros *cis/trans*-2-hexilciclopropanocarboxilato de etilo.

CIS

t_R (min): 11.76

GC-MS (m/z) : 169, 153, 142, 128, 123, 110, 101, 96, 88, 81, 73

TRANS

t_R (min): 11.89

GC-MS (m/z): 169, 153, 143, 128, 110, 101, 96, 88, 84, 73

2.4. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE α -METILESTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO

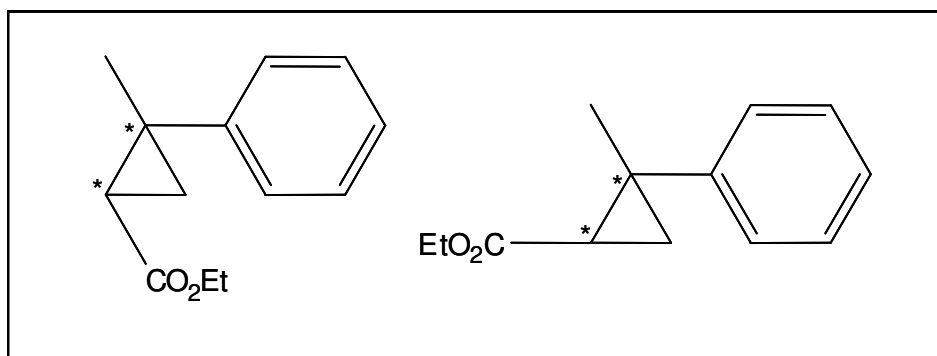


Figura 3. 29. Isómeros *cis/trans*-2-fenil-2-metilciclopropanocarboxilato de etilo.

CIS

t_R (min): 12.45

GC-MS (m/z) : 204, 189, 175, 159, 147, 131, 115, 103, 91, 77

TRANS

t_R (min): 12.91

GC-MS (m/z): 204, 175, 159, 147, 131, 115, 103, 91, 77

2.5. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN DE β -METILSTIRENO CON DIAZOACETATO DE ETILO

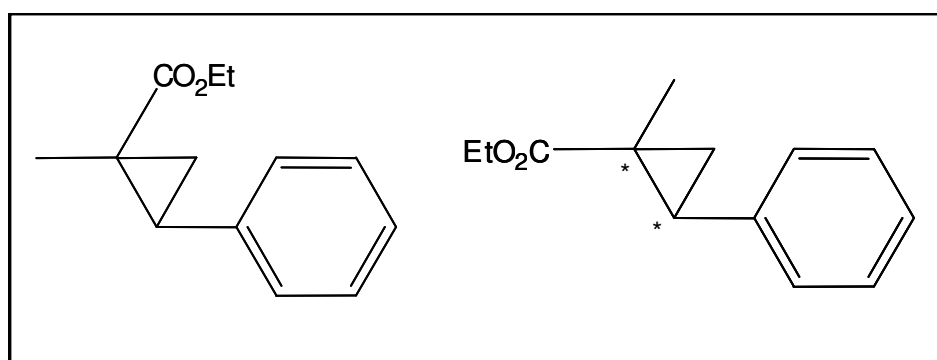


Figura 3.30. Isómeros *cis/trans*- 1-metil-2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo

CIS

t_R (min): 12.84

GC-MS (m/z) : 204, 189, 175, 158, 144, 131, 115, 103, 91, 77

TRANS

t_R (min): 13.40

GC-MS (m/z): 204, 189, 175, 159, 147, 131, 115, 103, 91, 77

V. CÁLCULOS GENERALES

Se calcularon los factores de respuesta de reactivos y productos. En el caso de productos no comerciales, estos fueron aislados e identificados

El factor de respuesta fue definido como:

$$F.R. = \frac{\left(\frac{mg \text{ componente } i}{mg \text{ patrón interno}} \right)}{\left(\frac{Área \text{ componente } i}{Área \text{ patrón interno}} \right)} \quad \text{Ec. 3. 6}$$

De forma que al conocer la cantidad exacta del patrón, dodecano en todos los casos, se puede llegar a conocer la concentración de cada componente de la mezcla a partir del factor de respuesta calculado y de las áreas cromatográficas obtenidas al emplear la Ec. 3.7.

$$C_i = \frac{(A_i C_{SI})}{(A_{SI} R_i)} \quad \text{Ec. 3. 7}$$

donde :

C_i = concentración del componente i

A_i = área cromatográfica del componente i

C_{SI} = concentración del patrón interno

A_{SI} = área cromatográfica del patrón interno

R_i = factor de respuesta relativo del componente i

Conocidos los moles de sustrato antes y después de la reacción, se determina la conversión del sustrato (X_s) como:

$$X_s(\%) = \frac{\text{moles de sustrato convertidos}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \times 100 \quad \text{Ec. 3. 8}$$

La selectividad a los productos de reacción (S_i) se define como:

$$S_i = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles de sustrato convertidos}} \times 100 \quad \text{Ec.3.9}$$

Con el fin de comparar la actividad entre distintos catalizadores se emplea el concepto de TON (Turn Over Number) o actividad por centro metálico a un determinado tiempo de reacción.

$$TON = \frac{\text{moles de sustrato convertidos}}{\text{moles de oro}} \quad \text{Ec.3.10}$$

La enantioselectividad del proceso viene definida por el valor de exceso enantiomérico calculado a partir de la siguiente expresión:

$$ee (\%) = \frac{\text{fracción molar (enant. } M) - \text{fracción molar (enant. } m)}{\text{fracción molar (enant. } M) + \text{fracción molar (enant. } m)} \times 100 =$$

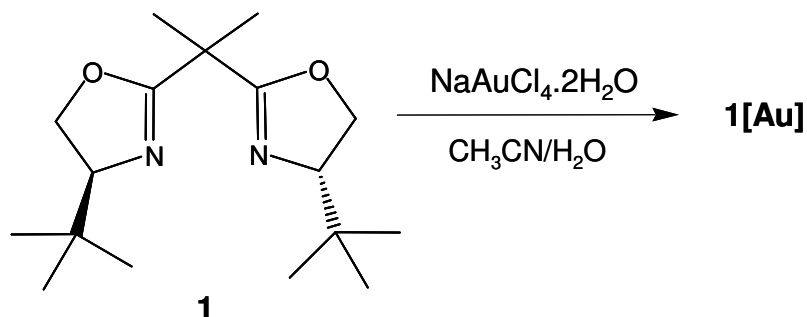
$$= \% \text{ enantiómero Mayoritario} - \% \text{ enantiómero minoritario} \quad \text{Ec. 3.11}$$

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Parks J. E., Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 71, 453.
- ² Carretin S., Concepción P., Corma A., López Nieto J. M., Puentes V. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2538.
- ³ Chane-Ching J. Y. EP 208580, **1987**.
- ⁴ Budroni G., Corma A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3328.
- ⁵ Duff D. G., Baiker A., Edwards P. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 96.
- ⁶ Skoog D. A., West D. M., Holler F.J., *Química Analítica* 6ª Ed., McGraw Hill Interamericana de Mexico S.A. de C.V. , **1995** , p 453-463, ISBN 970-10-0823-5.
- ⁷ Faraldos M., Goberna C. *Técnicas de análisis y caracterización de Materiales*, **2002**.
- ⁸ Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 309-319.
- ⁹ Saito A., Foley H.C. *Microporous Materials*, **1995**, 3, 531-542.
- ¹⁰ Horvath G., Kawazoe K., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1983**, 16, 470.
- ¹¹ Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (5º. Ed.), Wiley, Chichester, **1997**.
- ¹² Sunner J. *Org. Mass Spectrom.*, **1993**, 28, 805.
- ¹³ Barber M., Bordoli R. S., Elliot G. J., Sedgwick R. D., Taylor A. N. *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 645A.
- ¹⁴ a) Bernhard Schrader (ed.). *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. VCH, Weinheim, **1995**; b) Grasselli J. G., Snavely M. K., Bulkin B. J. *Chemical Applications of Raman Spectroscopy*. New York: Wiley, **1981**.
- ¹⁵ Becker E. D., *High resolution NMR*, 2ª ed. New York: Academic Press, **1980**.
- ¹⁶ Ingle J. D. Jr., Crouch Y. S. R. *Spectrometry*, Burgess C., Knowlwa A. Eds., Vol.1. New York: Chapman and Hall **1981**.
- ¹⁷ Rao C.N., *Espectroscopia ultravioleta y visible*, Ed. Alambra S.A., España ,**1970**.
- ¹⁸ Wendland, W. W., Hetcht, H. G., *Reflectance Spectroscopy*, Willey Interscience, NY,**1966**.
- ¹⁹ Osteryoung J. G., Osteryoung R. A. *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 101A.
- ²⁰ Zhang W., Jacobsen E. N. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296.
- ²¹ Srivinasan K., Michaud P., Kochi J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2309.
- ²² Furnigs B. S., Hannaford A.J. Smith P. W. G., Tatchell A. R. *Textboob of Practical Organic Chemistry Vogel`s*, **1989**, Fifth Edition.

I. CATALIZADORES DE ORO 1-3[Au]

A. CARACTERIZACIÓN DE 1[Au]



Esquema 4. 1. Representación esquemática de la preparación de 1[Au].

Para la obtención del catalizador 1[Au] se emplearon cantidades equimolares del ligando (2,2-bis[4(S)-tertbutil-1-3-oxazolinil]propano) (1) y la sal de Au(III), NaAuCl₄·2H₂O y se siguió el procedimiento experimental descrito en la sección II-A, 03.

A continuación, se obtuvieron los espectros de absorción UV-Visible (UV-Vis) del ligando original 1 y del complejo 1[Au], ambos disueltos en diclorometano de grado espectroscópico. Tal como puede observarse en la figura 4.1, la especie 1[Au] mostró una intensa banda de absorción a 210 nm correspondiente a una transición intraligando n-Π* y una segunda banda menos energética y también menos intensa correspondiente a una banda de transferencia de carga a 313 nm.

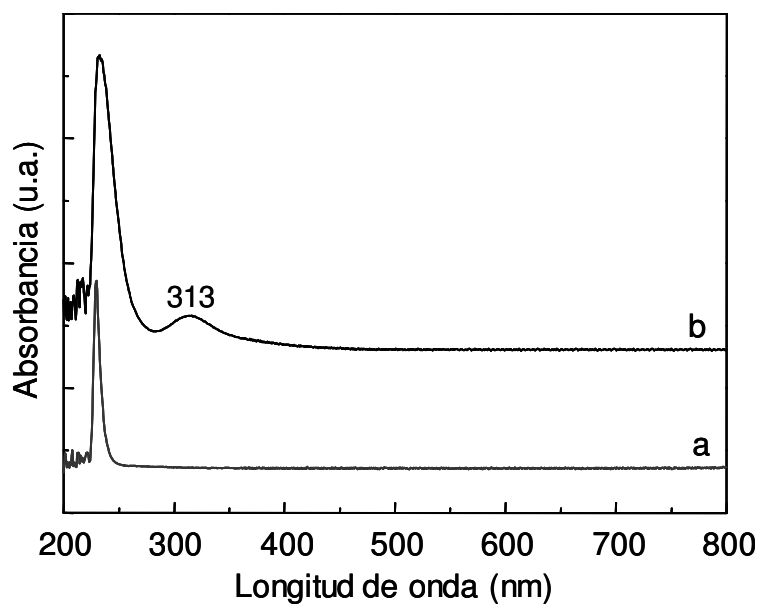


Figura 4. 1. Espectros UV-Vis. de: a) ligando 1 y b) 1[Au], disueltos en diclorometano.

Por otra parte, los espectros de infrarrojo (FT-IR) tanto para el ligando de partida como para 1[Au] aparecen representados en la siguiente figura.

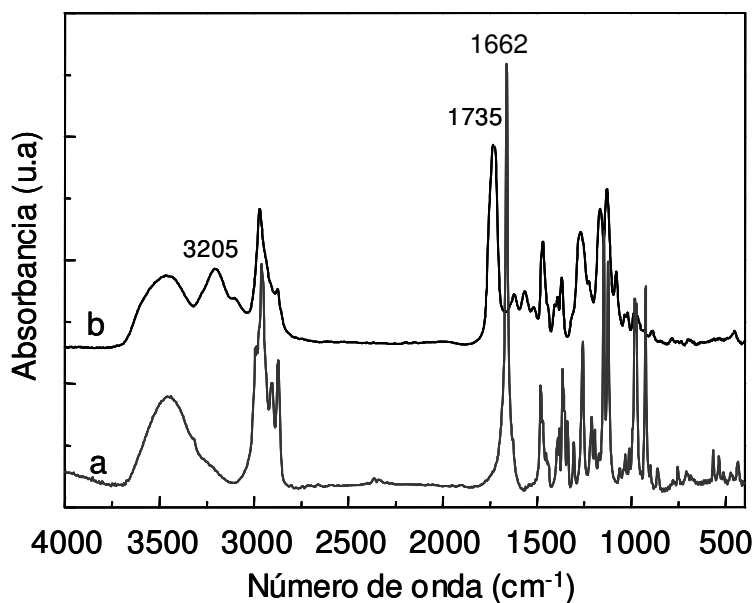


Figura 4. 2. Espectros FT-IR (KBr) de: a) ligando 1 y b) 1[Au].

Al comparar ambos espectros puede observarse un cambio evidente en la zona comprendida entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. De hecho, en el espectro correspondiente a la especie $1[\text{Au}]$ (figura 4.2) aparece una banda desdoblada a 3205 cm^{-1} , atribuible a una vibración de tensión –NH. En el mismo espectro, a números de onda menores, se observó una nueva banda a 1735 cm^{-1} que fue asignada tentativamente a una vibración de enlace C=O de un grupo éster. Junto a la aparición de estas bandas, cabe destacar la ausencia de la banda C=N en el espectro de $1[\text{Au}]$ característica del ligando 1 (C=N, 1662 cm^{-1}).

Esto podría indicar que bajo las condiciones de síntesis empleadas, el ligando 1 y más concretamente el grupo C=N, podría haberse transformado. De hecho, la aparición de bandas de vibración típicas de enlaces –NH (3205 cm^{-1}) y R-CO-OR (1735 cm^{-1}) sugiere que la apertura del anillo de oxazolina podría haber ocurrido seguramente a través de la rotura hidrolítica del grupo imina. De esta manera, el ligando podría adoptar hipotéticamente la estructura representada en la figura 4.3.

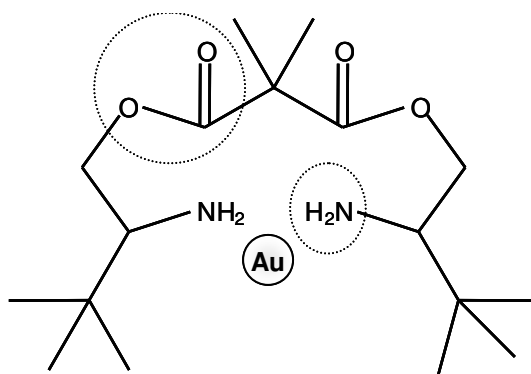


Figura 4. 3. Representación esquemática de la posible estructura del catalizador $1[\text{Au}]$.

Además de las bandas anteriormente mencionadas, en el espectro de 1[Au] cabe destacar la presencia de una vibración de tensión O-H a 3465 cm^{-1} ; vibración de tensión de C-H (en $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$) a 2966 cm^{-1} ; vibraciones de deformación C-H ($-\text{CH}_2$) a 1481 cm^{-1} ; doble banda característica del agrupamiento *tert*-butilo a 1380 cm^{-1} ; vibración de deformación δ_s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) a 1365 cm^{-1} y vibración de tensión del grupo éster a 1130 cm^{-1} .

Por otra parte, también el espectro Raman de la especie 1[Au] (figura 4.4) mostró la presencia del grupo C=O a 759 y 1354 cm^{-1} .

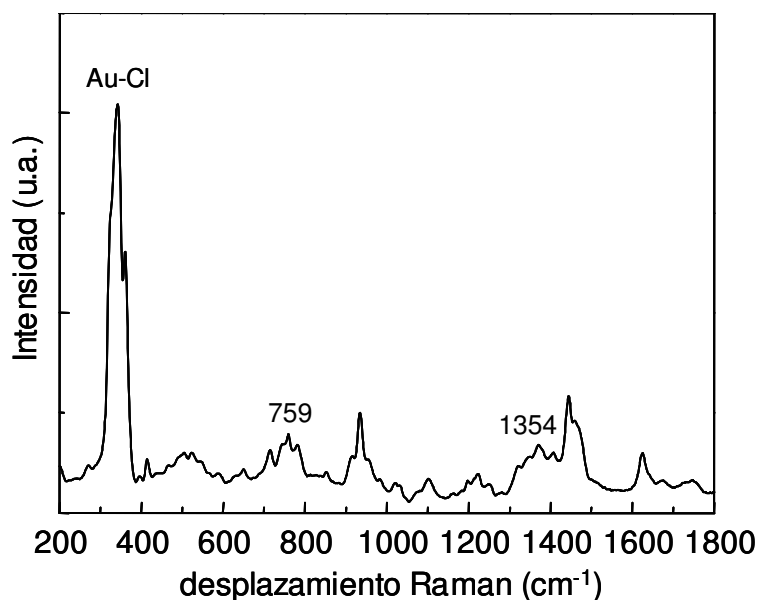


Figura 4. 4. Espectro Raman del sistema catalítico 1[Au].

Este hecho unido a la ausencia de la banda correspondiente a la vibración C=N, indicó nuevamente que podía haber tenido lugar la hidrólisis del grupo imina.

Otras dos bandas muy intensas a 340 y 360 cm^{-1} fueron asignadas a vibraciones de enlace Au-Cl¹. En la Tabla 4.1, se detallan las asignaciones del resto de bandas obtenidas mediante espectroscopia Raman para el sistema 1[Au].

Tabla 4. 1. Asignaciones Raman para el sistema 1[Au].

Desplazamiento Raman cm^{-1}	Asignación
1444	C-C, str C-C, C-N
1354	Tors C-C, C-N, C=O
1219	Str C-C, bend C-C
1089	Str, C-N
934	Str, C-C
759	Rock C=O
340	Au-Cl
360	Au-Cl

str: stretching, Tors: Torsion, bend: bending, Rock: rocking.

Es importante remarcar que los valores de AE obtenidos para los distintos elementos (%C, H, N y Cl; sección II-A-1, 03), son compatibles con la incorporación de 2 moléculas de agua necesarias para obtener la estructura hipotética del complejo 1[Au] representada en la figura 4.3.

Por último, se obtuvo el espectro de masas del sistema 1[Au] empleando la técnica de ionización con átomos rápidos *FAB (Fast Atom Bombardment)*. El espectro resultante se muestra en la figura 4.5.

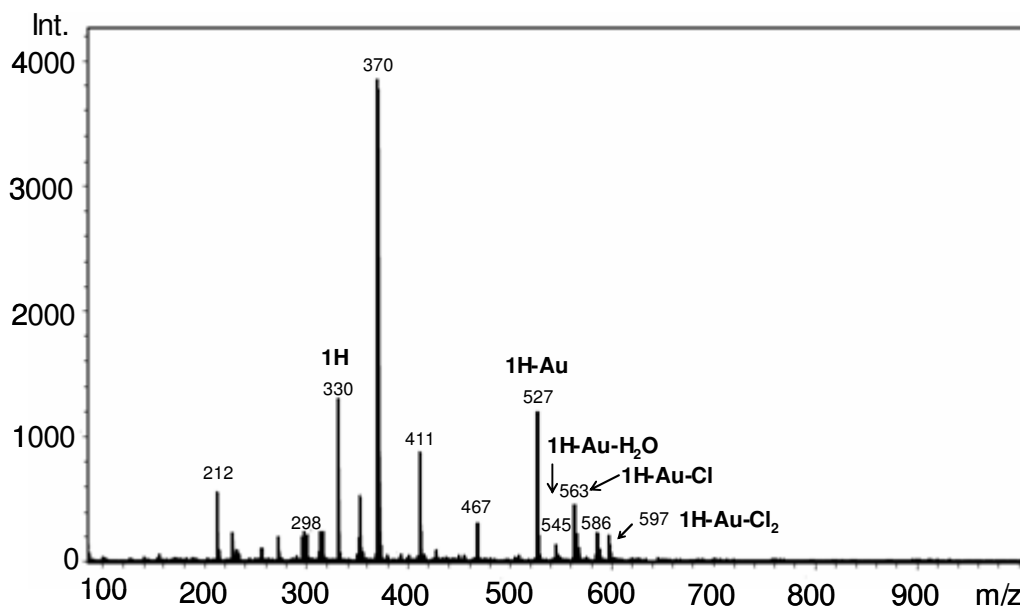


Figura 4. 5. Espectro de masas, FAB, obtenido para la especie 1[Au].

El ión de mayor relación m/z (m/z : 597) se asignó al fragmento formado por el ligando completamente hidrolizado (al que denominamos [1H]) coordinado con el metal junto con dos átomos de cloro $[1H-Au-Cl_2]^+$. Otros fragmentos con relación m/z menor (m/z : 563, 545 y 527) se asignaron a los fragmentos $[1H-Au-Cl]^+$, $[1H-Au-H_2O]^+$ y $[1H-Au]^+$ respectivamente. El fragmento con relación m/z : 330 fue atribuido al ligando $[1H]^+$.

Es necesario indicar que la inestabilidad mostrada por el complejo 1[Au] en determinados disolventes, dificultó la obtención de espectros de RMN que pudieran ayudar en la elucidación estructural del complejo; especialmente en la obtención de espectros de ^{13}C -RMN, ya que éstos normalmente requieren de tiempos largos de adquisición.

La inestabilidad del complejo 1[Au] se debe seguramente a la tendencia mostrada por el Au(III) a reducirse a Au(0) y que en este caso se hace patente cuando se observa la deposición de partículas metálicas (en forma de precipitado marrón-oscuro) sobre el material de vidrio del tubo de medida.

En este sentido se está a la espera de poder obtener espectros de RMN del complejo 1[Au] a baja temperatura.

Igualmente, los intentos por obtener cristales óptimos de 1[Au] con objeto de elucidar su estructura molecular mediante difracción de rayos-X, fueron llevados a cabo sin éxito. De hecho, los únicos cristales obtenidos a partir de 1[Au], se lograron por evaporación lenta de mezclas de diclorometano/tolueno y correspondieron a la especie clorhidrato del ligando 1 completamente hidrolizado según la estructura representada en la figura 4.3. Efectivamente en la figura 4.4A se muestra el diagrama ORTEP de la molécula cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos-X en monocristal. La formación de esta molécula confirmaba la inestabilidad de los ligandos originales en presencia de AuCl_4^- y su facilidad por hidrolizarse en las condiciones de síntesis, tal como se sugería a partir de los resultados obtenidos por espectroscopia de Infrarrojo y Raman.

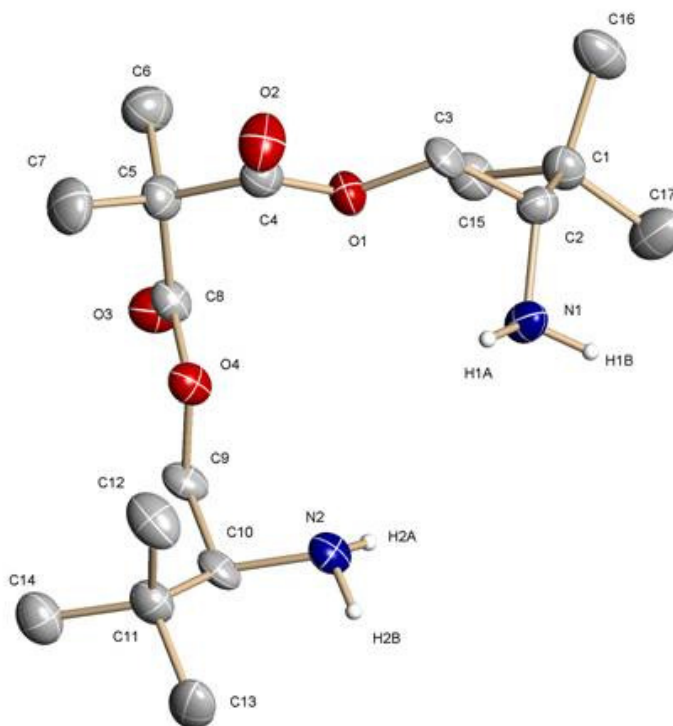
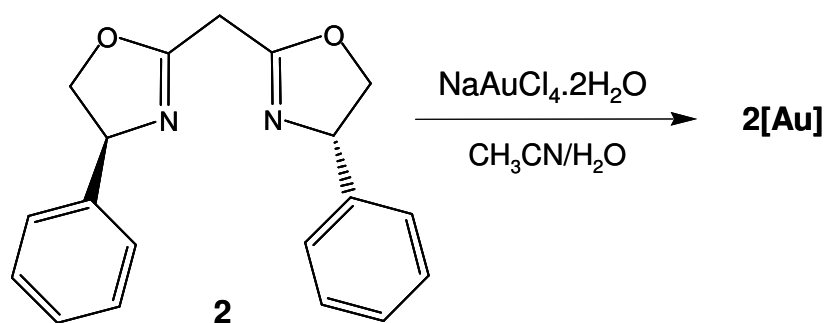


Figura 4. 6. Estructura molecular resuelta del ligando 1 con ambos anillos oxazolina completamente hidrolizados.

En el apartado 07 (Anexos) se adjunta toda la información sobre las condiciones de medida y la toma de datos. Además se presenta un resumen de los parámetros cristalográficos más relevantes referentes a la resolución de la estructura cristalina, longitudes y ángulos de enlace.

Finalmente, dada la gran facilidad que posee el Au(III) para reducirse a Au(0) se recurrió al empleo de distintas técnicas electroquímicas para comprobar el estado de oxidación de 1[Au]. Estas técnicas confirmaron que el estado de oxidación del oro en 1[Au] era +3. Los resultados electroquímicos obtenidos en este caso, se describen conjuntamente con el resto de catalizadores homogéneos en un apartado posterior (*I-D*, 04).

B. CARACTERIZACIÓN DE 2[Au]



Esquema 4. 2. Representación esquemática del procedimiento experimental seguido para la obtención de 2[Au].

Para la obtención del catalizador 2[Au], se emplearon cantidades equimolares del ligando bis[4(S)-fenil-1,3-oxazolinil]metano (2) y la sal de Au(III), NaAuCl₄·2H₂O y se siguió el procedimiento experimental descrito en la sección *II-B*, 03.

La caracterización de 2[Au] se basó, como en el caso anterior en la combinación de diferentes técnicas pero, al igual que con 1[Au], la inestabilidad en disolución del complejo sintetizado no permitió una profunda caracterización del catalizador.

En primer lugar, se registraron los espectros de UV-Vis del catalizador 2[Au] y del ligando de partida 2, ambos disueltos en diclorometano de grado espectroscópico.

El espectro de absorción electrónica de 2[Au] mostró tres bandas. Dos de ellas, las más energéticas, corresponden seguramente a transiciones intraligando $\pi-\pi^*$ y $n-\pi$ (230 y 309 nm), mientras que una tercera banda bastante menos intensa y que aparece alrededor de 385 nm, podría corresponder a una banda de transferencia de carga (figura 4.7).

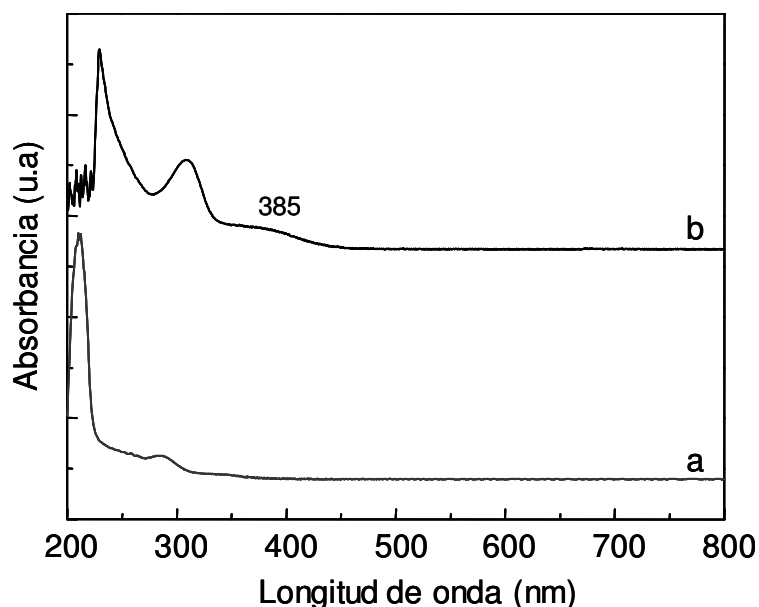


Figura 4. 7. Espectros UV-Vis de: a) ligando 2 y b) 2[Au] en diclorometano.

Por otra parte, en la figura 4.8 se incluyen los espectros de infrarrojo (FT-IR en KBr) del ligando 2 y de la especie 2[Au] a efectos comparativos.

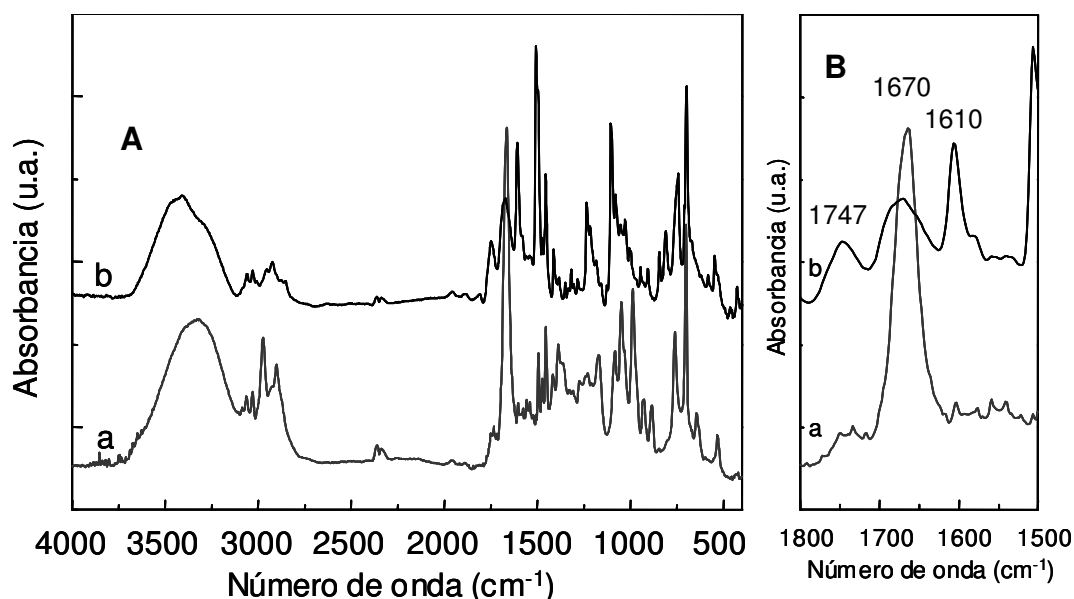


Figura 4. 8. Espectros de infrarrojo (FT-IR en KBr) de: a) ligando 2 y b) 2[Au] (A); ampliación de los espectros de infrarrojo de 3 y 3[Au] en la zona comprendida entre 1800-1500cm⁻¹ (B).

En el espectro de 2[Au] puede observarse la aparición de una banda a 1747 cm⁻¹ que podría nuevamente asociarse a la vibración de tensión C=O de un grupo éster. Además, la existencia de una banda típica de vibración N-H de grupo amina a ~3250 cm⁻¹ sugiere al igual que en el caso anterior, que la apertura del anillo de oxazolina ha podido tener lugar a través del grupo imina, aunque esta vez de forma parcial, ya que la banda asignada a la vibración de tensión C=N (1670 cm⁻¹) sigue estando presente, aunque con menor intensidad en 2[Au] (figura 4.8).

Otras bandas destacables que aparecen en el espectro de 2[Au] son las siguientes: vibración de tensión C=C propia de los anillos aromáticos a 1610 y ~1500 cm⁻¹; vibración de tensión O-H a ~3500 cm⁻¹; vibración de tensión del anillo bencénico a 3027 cm⁻¹; vibración de tensión de los grupos -CH₂- a 2921 cm⁻¹; vibración de deformación C-H [δs(CH₂)] a 1490 cm⁻¹; vibración de tensión =C-O-C a 1201 cm⁻¹; vibración de tensión del grupo C-O-C a 1097 cm⁻¹ y vibraciones de

deformación C-H típicas de grupo aromático monosustituido a 745 y 698 cm^{-1} .

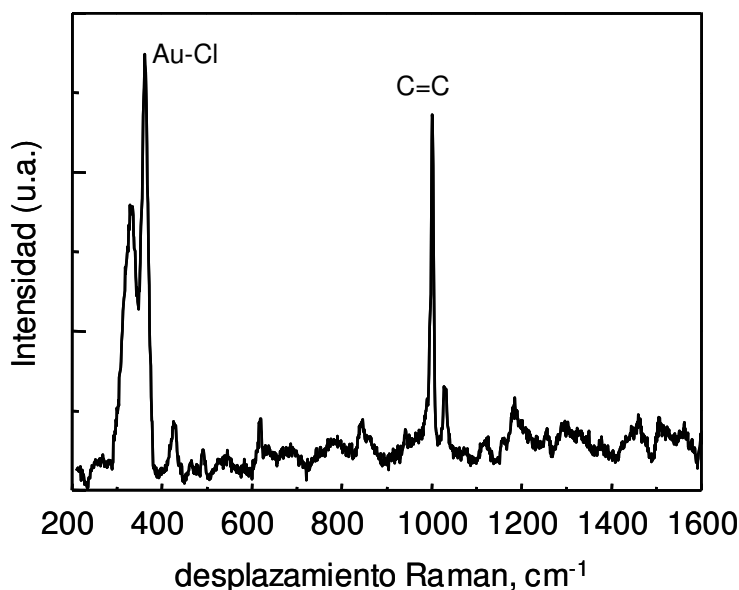


Figura 4. 9. Espectro FT-Raman de la especie 2[Au].

En la figura 4.9 se incluye el espectro Raman de 2[Au], mientras que en la Tabla 4.2 se detallan las bandas más características observadas en el espectro junto con su asignación más probable.

Tabla 4. 2. Asignaciones Raman para el sistema 2[Au].

Desplazamiento Raman cm^{-1}	Asignación
1460	Def C-C, str C-C, C-N
1333	Tors C-C, str C-C, C-N, C=O
1187	Str C-C
1032	Str C-C , C-N
1000	Tors C=C
846	Str C-C
491	Bend C=O
360	Au-Cl
335	Au-Cl

str: stretching, Tors: Torsion, bend: bending, Rock: rocking,

Al igual que en el caso anterior, las bandas más intensas y características detectadas por espectroscopia Raman a 335 y 360 cm^{-1} fueron atribuidas a vibraciones de enlace Au-Cl¹ (figura 4.9).

Por otra parte, los porcentajes de C, H, N y Cl obtenidos mediante análisis elemental (II-A-2, 03) no mostraron coincidencia con un anillo oxazolona abierto o con ambos (a diferencia de 1[Au]); siendo necesario completar nuevos análisis y experimentos para confirmar la verdadera estructura de la especie 2[Au].

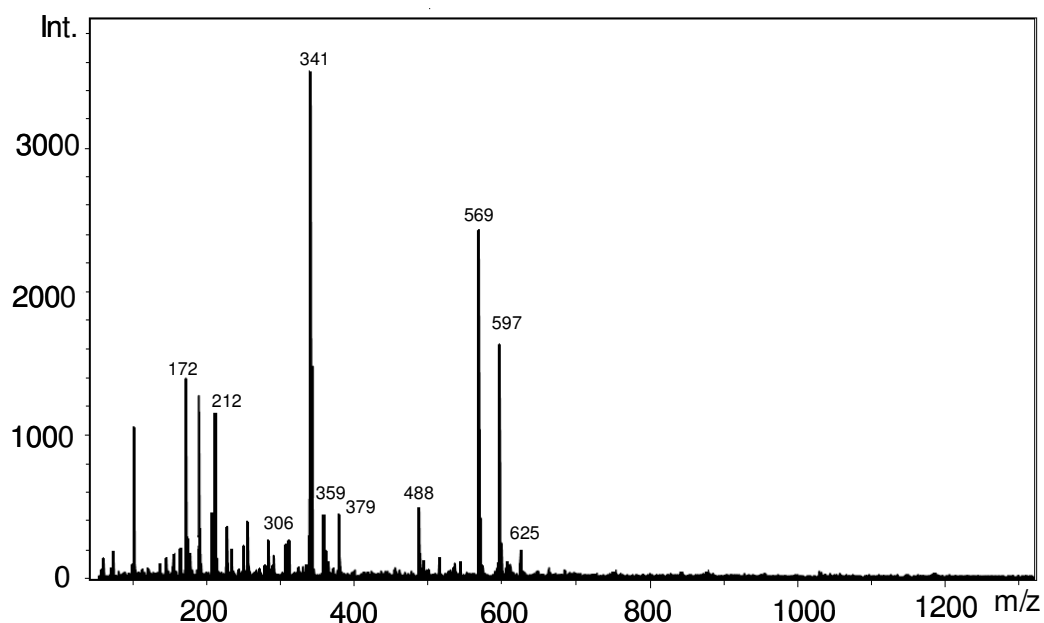


Figura 4. 10. Espectro de masas de 2[Au] obtenido mediante la técnica FAB.

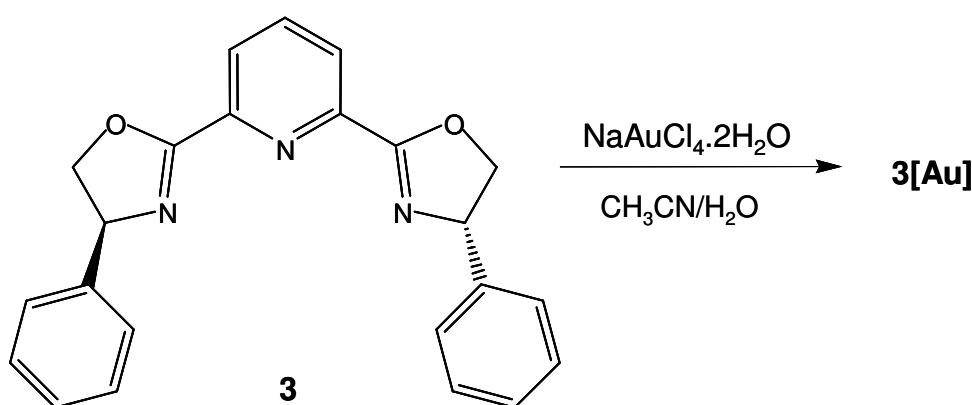
Al igual que en el caso anterior, también se obtuvo el espectro de masas (FAB) para la especie 2[Au] (figura 4.10).

En este caso, la asignación de los principales fragmentos del espectro se hizo con dificultad, pues no se encontraron fragmentos análogos a los detectados en el espectro de masas de 1[Au]. De hecho, se espera que los picos más importantes (con relaciones $m/z = 597, 569$ y 341) puedan ser asignadas próximamente en la medida que se conozca la verdadera estructura o naturaleza de la especie 2[Au].

La inestabilidad mostrada por el complejo 2[Au] en distintos disolventes, dificultó la obtención de espectros RMN (especialmente de espectros de ^{13}C -RMN) que ayudaran en la elucidación de la estructura. En este sentido se está a la espera poder obtener estos espectros de RMN a baja de temperatura (-20 o -40C).

Por último, con objeto de obtener información sobre el estado de oxidación de 2[Au], se recurrió el empleo de diferentes técnicas electroquímicas, las cuales confirmaron el estado de oxidación trivalente del metal. En un apartado posterior, se discute la respuesta electroquímica de la especie 2[Au] (sección I-D, 04) junto con la del resto de catalizadores.

C. CARACTERIZACIÓN DE 3[Au]



Esquema 4. 3. Representación esquemática del procedimiento experimental seguido para la obtención de 3[Au].

Se añadieron cantidades equimolares del ligando 3,5-bis[4(S)-fenil-1,3-oxazolinil]metano y $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una solución $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ y se siguió el procedimiento experimental detallado en la sección II-C,03 para obtener el compuesto 3[Au].

La caracterización de este compuesto se realizó empleando las mismas técnicas descritas para el resto de catalizadores, ya discutidas en apartados anteriores. De este modo, se registraron los espectros de UV-Vis del ligando 3 y del catalizador 3[Au] en diclorometano de grado espectroscópico. Ambos espectros se representan en la figura 4.11.

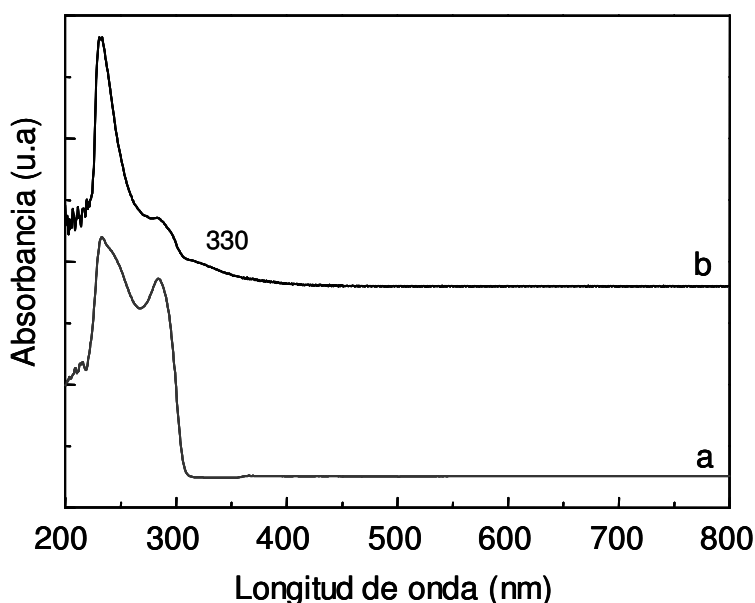


Figura 4. 11. Espectros de absorción UV-Vis del a) ligando 3 y b) 3[Au] en diclorometano.

En el espectro correspondiente a 3[Au] destacaron dos bandas a 230 y 285 nm (asociadas a absorciones intraligando) junto con una banda de transferencia de carga bastante menos intensa a 330 nm.

Por otra parte, los espectros de infrarrojo FT-IR del catalizador 3[Au] y del ligando de partida 3 también fueron registrados y ambos se presentan en la figura 4.12.

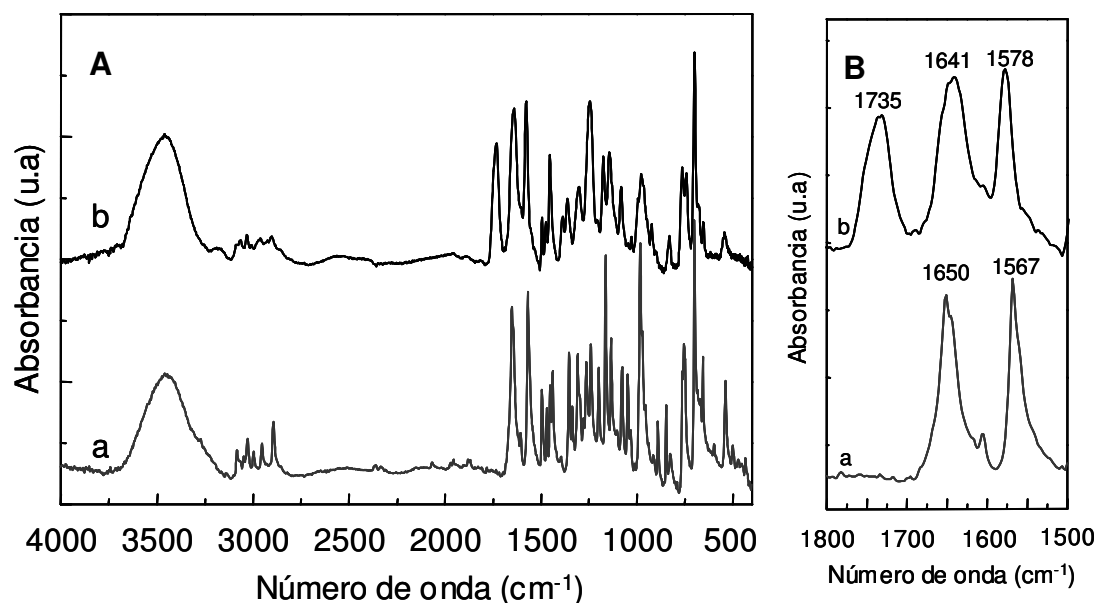
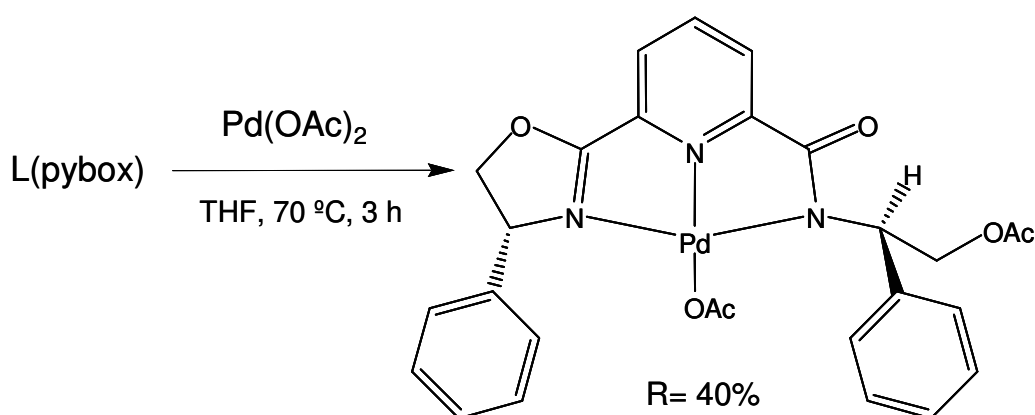


Figura 4. 12. Espectros de infrarrojo (FT-IR) del a) ligando 3 y b) 3[Au] obtenidos en pastilla de KBr (A); ampliación de los espectros de infrarrojo de 3 y 3[Au] en la zona comprendida entre 1800-1500cm⁻¹ (B).

Nuevamente, la diferencia más significativa entre ambos espectros fue la aparición de una nueva banda a 1735 cm⁻¹ en el espectro de 3[Au] que pudo ser asignada tentativamente a una vibración de enlace de un grupo carbonilo C=O (figura 4.12 b). Además la persistencia de la banda característica del grupo C=N (1641 cm⁻¹) en 3[Au], sugiere nuevamente que ha podido tener lugar la apertura del anillo oxazolina, aunque no de forma completa. En la misma figura, se incluye una ampliación de la zona comprendida entre 1800-1500 cm⁻¹, donde se aprecia que la banda típica del grupo imina C=N está presente también en 3[Au] (figura 4.12 B), aunque su intensidad ha disminuido de forma apreciable, con respecto a la misma banda en el ligando original 3, apareciendo además ligeramente ensanchada.

Sin embargo, a diferencia de casos anteriores, la ausencia de la banda típica de la vibración de tensión del enlace –NH de aminas ($\sim 3205\text{ cm}^{-1}$) sugiere que esta vez la apertura de anillo de oxazolina puede haber ocurrido de forma distinta.

En relación con este hecho, existen precedentes en la literatura donde se describe que este nuevo ligando, bis(oxazolinil)piridina (pybox), en presencia de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, da lugar a un complejo de Pd (II)² como el que se muestra en el esquema 4.4.

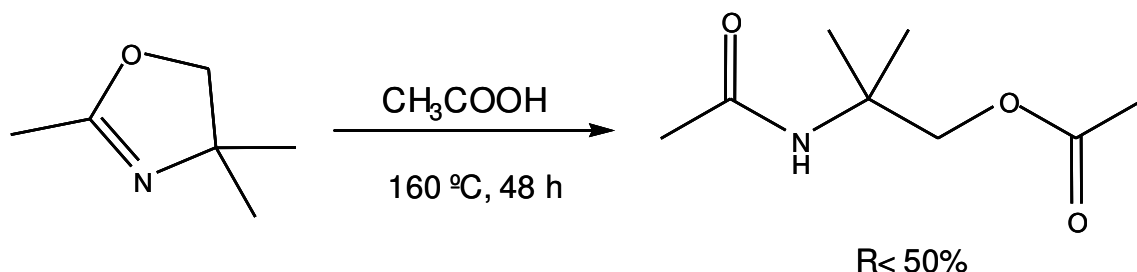


Esquema 4. 4. Complejo obtenido por Kazi y colaboradores² a partir del ligando 3,5-bis[4(R)-fenil-1,3-oxazolinil]metano y $\text{Pd}(\text{OAc})_3$.

Este compuesto, que fue aislado y caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos-X, muestra claramente como el ligando original pierde la simetría C-2, para formar un grupo amida terciario (por tanto carente de hidrógenos), que coordina a través del nitrógeno con el catión metálico.

La formación de este inesperado complejo a partir de ligandos de tipo bis(oxazolina), revela que este tipo de moléculas son susceptibles de ser transformadas en determinadas condiciones de síntesis. Además, la baja temperatura requerida para que esta transformación tenga lugar, sugiere que tanto el Pd(II) como en nuestro caso el Au(III), están ejerciendo un papel de ácidos de Lewis fuertes. De hecho, también se ha podido

comprobar que esta misma reacción tiene lugar en presencia de ácido acético aunque en condiciones drásticas de reacción³(esquema 4.5).



Esquema 4. 5. Apertura del anillo oxazolina en presencia de ácido acético a 160 °C.

Teniendo en cuenta estos datos, una estructura similar para el complejo 3[Au] podría justificar la ausencia de vibración NH de un grupo amino en espectroscopia infrarroja.

A continuación se enumeran otras bandas de IR características detectadas en el espectro de 3[Au]: vibración de tensión del enlace C=N del anillo de piridina a 1578 cm^{-1} , que aparece desplazada a números de onda mayores con respecto a la misma banda en el espectro del ligando 3 (1567 cm^{-1}); vibración de tensión O-H a 3500 cm^{-1} ; vibración CH del anillo bencénico a $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$; vibración de tensión de los grupos $-\text{CH}_2-$ a $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$; vibración de tensión C=C del anillo aromático a 1488 cm^{-1} ; vibración de deformación C-H, $\delta_s(\text{CH}_2)$, a 1439 cm^{-1} ; vibración de tensión $=\text{C-O-C}$ a 1293 cm^{-1} ; vibración de tensión del grupo C-O-C a 1234 cm^{-1} y vibraciones de deformación C-H típicas del grupo aromático monosustituido a 738 y 679 cm^{-1} .

Por otra parte, también el espectro Raman del complejo 3[Au] confirmó la presencia del grupo C=O (figura 4.13); mientras que de forma similar a casos anteriores, la vibración del enlace Au-Cl¹ se asoció a la aparición de dos bandas intensas situadas a 338 y 359 cm^{-1} . La

asignación del resto de bandas detectadas por espectroscopia Raman se recoge en la Tabla 4.3.

Tabla 4. 3. Desplazamientos y asignaciones Raman para el complejo 3[Au]

Desplazamiento Raman cm^{-1}	Asignación
1649	Str C=C, C=O, C-N
1602	Str C=C, C=O, C-N
1577	Str C=C, C=O, C-N
1453	DefC-C, str C-C, C-N
1204	Str C-C, bend C-C
1112	Str C-C , C-N
1029	Str C-C , C-N
1000	Tors C=C
653	Rock C=O
359	Au-Cl
338	Au-Cl

str: stretching, Tors: Torsion, bend: bending, Rock: rocking,

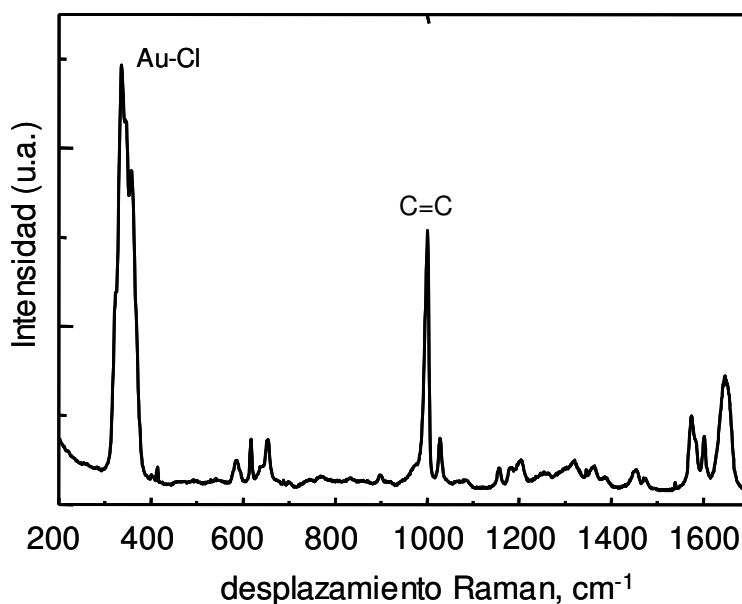


Figura 4. 13. Espectro FT-Raman de la especie 3[Au].

Los valores obtenidos mediante AE del catalizador 3[Au] para los distintos elementos (II-A-3,03) también sugirió que la apertura del anillo de oxazolina podría haber tenido lugar de forma parcial y no total como en el caso de 1[Au].

Por otra parte, el espectro de masas, FAB, de 3[Au] (figura 4.13) mostró la existencia de dos picos con relación $m/z = 388$ y 584 . El primero de ellos pudo asignarse tentativamente al ligando 3 con un anillo oxazolina abierto al que denominaremos [3OH].

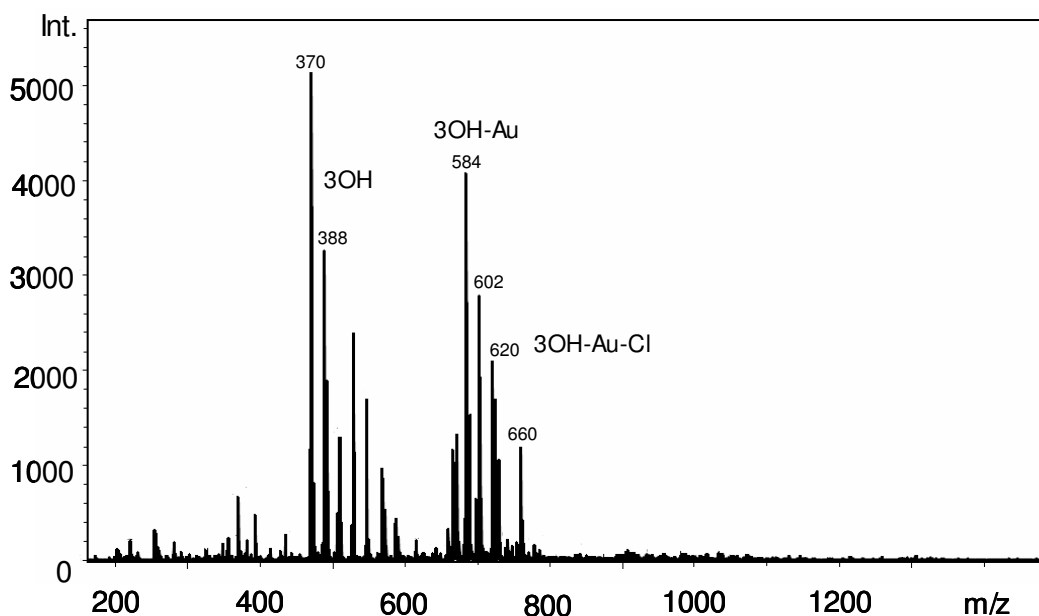


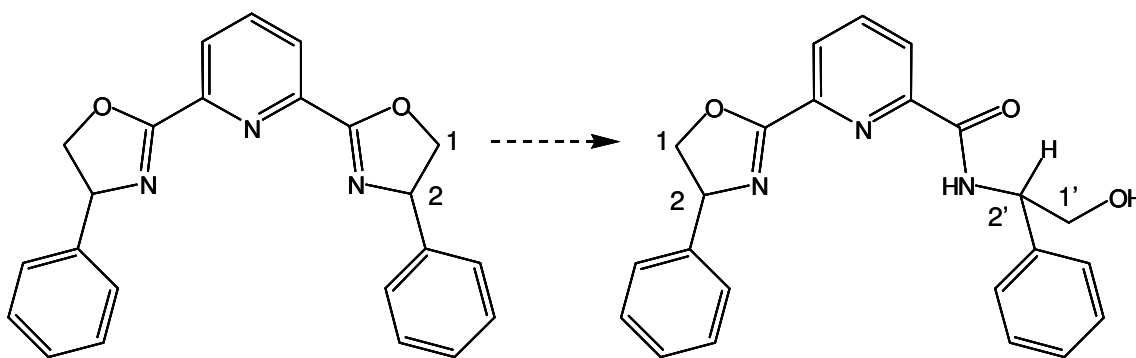
Figura 4. 14. Espectro de masas FAB del catalizador 3[Au].

Los fragmentos de mayor relación m/z ($m/z = 584$ y 620), podrían corresponder a este mismo ligando 3OH coordinado con un átomo de Au [3OH-Au^+] (584) junto con un átomo de cloro (620). La estructura de este complejo podría ser análoga o similar a la descrita para el complejo de Pd^{+2} , mostrado en el esquema anterior (esquema 4.4).

En relación con esto es necesario indicar que tampoco en este caso pudieron obtenerse cristales de 3[Au] adecuados para llevar a cabo

una resolución de la estructura mediante difracción de rayos X. Pero a diferencia de los casos anteriores, el complejo 3[Au] pudo ser analizado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN registrados en DMSO-d_6 se adjuntan como material anexo al final de la tesis.

En la figura 4.15 se incluye una ampliación de los mismos, donde puede observarse la aparición de nuevas señales en la zona alifática, que se distinguen claramente de las señales del anillo de oxazolina, tal y como observaron Kazi² y colaboradores en complejos de Pd^{+2} similares.



Esquema 4. 6. Representación esquemática del ligando 3 original y del ligando 3 modificado bajo las condiciones del síntesis del complejo 3[Au].

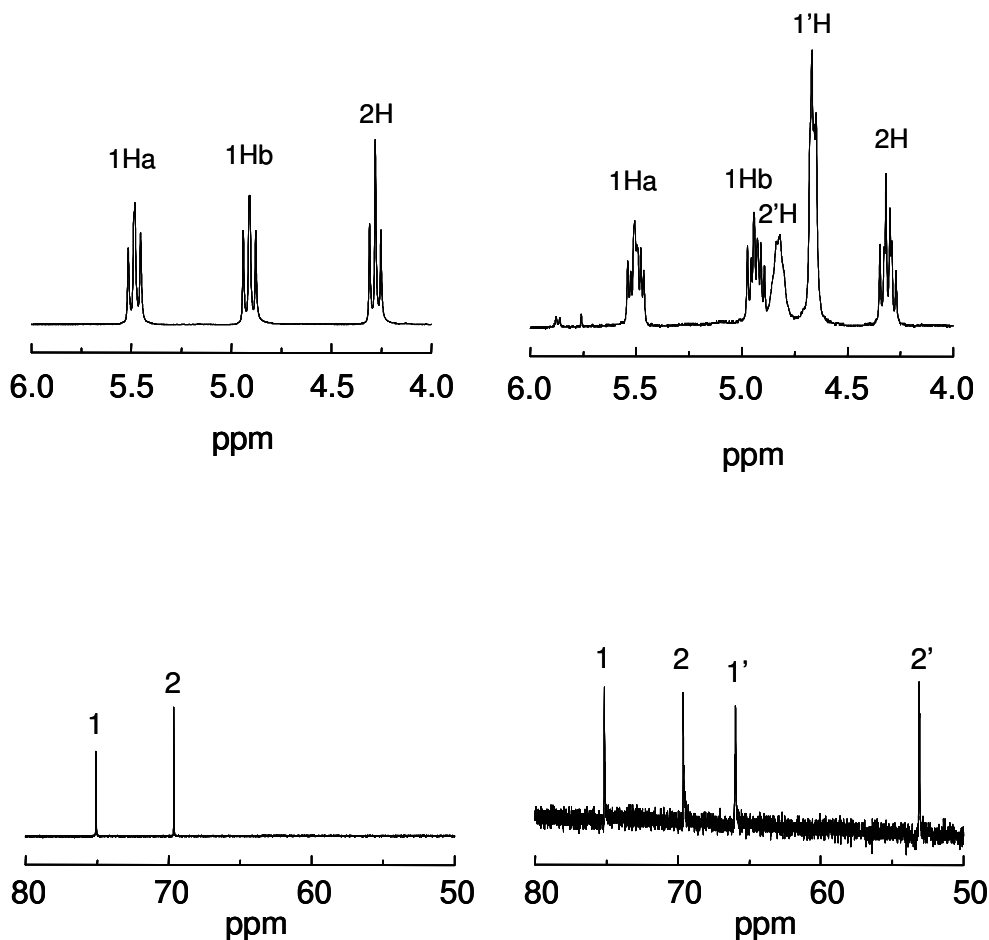


Figura 4. 15. Ampliación de los espectros ^1H y ^{13}C -RMN de disoluciones en DMSO- d_6 de: A. Ligando original, B. Complejo $3[\text{Au}]$.

En el espectro de ^1H -RMN del complejo $3[\text{Au}]$, aparecen nuevas señales junto a las señales correspondientes a los protones que integran el anillo de oxazolina (1Ha, 1Hb y 2H). Estas señales aparecen probablemente como consecuencia de la apertura de uno de los anillos (esquema 4.6). En este caso, los dos protones presentes en C1 se integran bajo una única señal.

De forma similar, el espectro de ^{13}C -RMN del complejo $3[\text{Au}]$ (Figura 7.1) muestra un total de 19 señales distintas; cuatro de las cuales se encuentran bien diferenciadas en la zona alifática. La figura 4.15 contiene una ampliación de la zona comprendida entre 50-80 ppm, donde puede observarse que además de las señales correspondientes a los

carbonos integrantes del anillo de oxazolina, aparecen otras dos nuevas señales a campo alto, que justificarían que ha tenido lugar la apertura del segundo anillo.

El hecho de que las señales asignadas a los protones y carbonos integrantes del anillo oxazolina, no se hayan visto desplazadas con respecto a las señales del ligando puro (no coordinado), sugiere que la coordinación con el metal no se haya producido probablemente a través del nitrógeno presente en dicho anillo, sino a través de los otros átomos de nitrógeno presentes en la estructura del ligando.

La obtención del espectro correspondiente al ligando modificado en ausencia del metal puede ayudar a obtener más información sobre como ha tenido lugar la coordinación con el metal.

En el siguiente apartado se incluye la voltamperometría de barrido lineal que apuntó que el oro en 3[Au] se encontraba en el estado de oxidación +3 (I-D, 04).

D. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS 1[Au], 2[Au] y 3[Au]

La respuesta electroquímica de los compuestos 1-3[Au] fue estudiada mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) en acetonitrilo bajo atmósfera de argón.

Los complejos 1[Au] y 3[Au] mostraron, como puede apreciarse en la figura 4.16, dos picos catódicos solapados hacia 0 V, seguidos de un tercer pico hacia -1.0 V cuya altura era aproximadamente la mitad de la altura total de los anteriores. Para el complejo 1[Au] se obtuvieron tres señales catódicas sucesivas a -0.10, -1.20 y -1.3, las dos últimas poco

definidas. En todos los casos se detectó un pico de reducción más débil hacia -0.70 V.

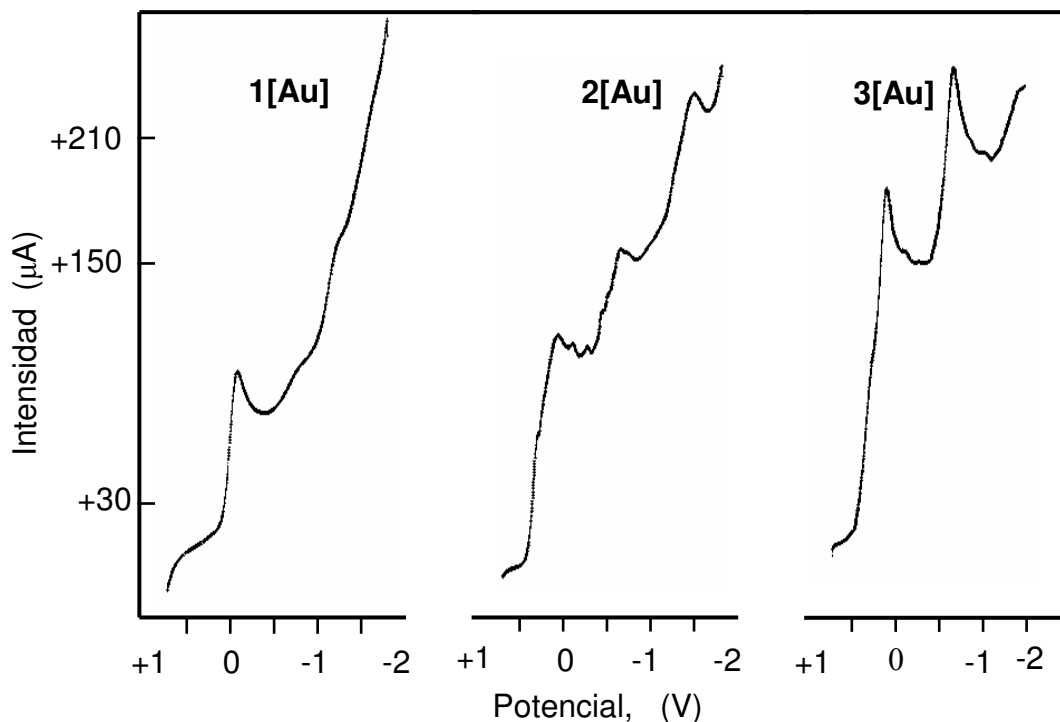


Figura 4. 16. Voltamperograma de barrido lineal (LSV) de una disolución 1.40 mM de los catalizadores 1-3[Au] en 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$. Barrido en dirección negativa. Velocidad de barrido 100 mVs.

Los resultados anteriores indican que en los complejos de partida el oro se encuentra en su estado de oxidación +3, de forma que el primer proceso de reducción hacia 0 V sería bielectrónico, originado por la reducción directa de Au(III) a Au(I). Con ello se formaría una especie de Au(I) que sería reducida a continuación a través de un proceso monoelectrónico a Au(0) a un potencial aproximado de -1.0 V (vs. AgCl/Ag) en los catalizadores estudiados 1 y 3[Au]. A su vez, el complejo 2[Au] se reduciría en tres etapas monoelectrónicas sucesivas, con formación de especies intermedias de Au(II) y Au(I).

El pico hacia -0.70 V observado con intensidad variable para todos los complejos puede atribuirse a la reducción de un oxo-complejo de Au(III), formado por reacción del oxígeno residual con las especies resultantes de la primera etapa de reducción electroquímica de los complejos 1-3[Au].

La técnica de voltamperometría de onda cuadrada (square wave voltammetry, SQWV) mostró igualmente diferencias significativas en el comportamiento electroquímico de los compuestos 1-3.

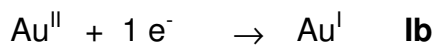
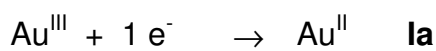
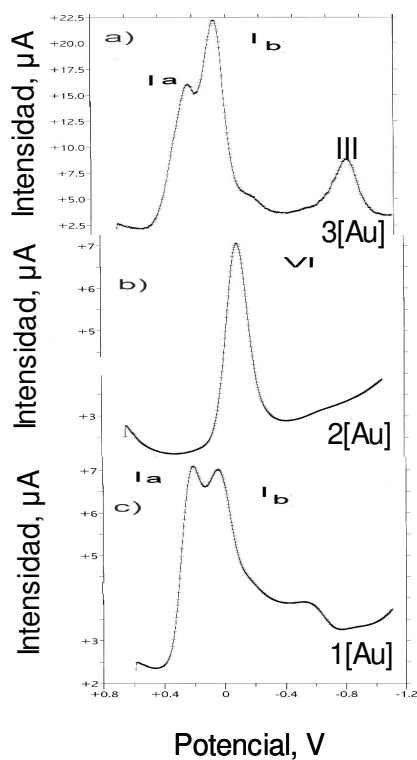


Figura 4. 17. Voltamperogramas de onda cuadrada sobre GCE de soluciones de 1.5 mM de a) 3[Au], b) 2[Au], c) 1[Au] en 0.10M Bu₄NPF₆/CH₃CN. Altura del escalón de potencial 4mV, amplitud de onda cuadrada 25 mV, frecuencia 15 Hz.

Como puede apreciarse en la figura 4.17, el complejo 3[Au] mostró una señal inicial de reducción desdoblada en dos picos a +0.225 (Ia) y +0.070 V (Ib), que iba seguida de una señal débil a -0.730 V (II). También el complejo 1[Au] mostró un primer pico de reducción desdoblado en dos máximos, a potenciales de +0.250 (Ia) y +0.110 V (Ib). Por el contrario, el complejo 2[Au] mostró un único pico intenso a -0.080 V (VI) en el intervalo de potenciales estudiado.

Estos datos se encuentran de acuerdo con el esquema de reducción anteriormente indicado, según el cual los complejos 1[Au] y 3[Au] se reducen inicialmente y directamente en un proceso bielectrónico desde Au(III) a Au(I). Esta última especie Au(I) se reduce a continuación a potenciales más negativos a Au(0).

Contrastando con este comportamiento, el complejo 2[Au] se reduce secuencialmente desde Au(III) a Au(0) en tres etapas monoelectrónicas claramente separadas. La diferencia esencial radicaría en la existencia de una especie de Au(II) proveniente de 2[Au] que aparentemente sería más estable que las especies de Au(II) provenientes de 1[Au] y 3[Au].

En cualquier caso, la principal conclusión que puede derivarse de los datos anteriores es que, efectivamente, el oro se encuentra en un estado de oxidación trivalente en los tres casos estudiados.

II. CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO EN EL MATERIAL HÍBRIDO SÍLICE-QUITOSÁN ($\text{SiO}_2\text{-CS-Au}$)

A. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO $\text{SiO}_2\text{-CS}$

El quitosán es un polisacárido formado por unidades de β -(1-4)-2-amino-2-deoxiglucano y 2-acetamidodeoxi-D-glucano que posee una superficie específica de tan solo 2.7 g/m^2 ; por lo que se depositó sobre un material de mayor superficie como la sílice, para aumentar este valor y mejorar además sus débiles propiedades mecánicas.

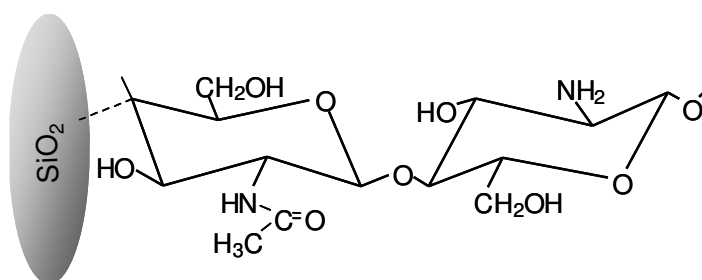


Figura 4. 18. Representación esquemática del quitosán depositado sobre sílice.

En este caso, se sintetizaron dos materiales distintos en los que la proporción quitosán/ SiO_2 variaba. El material híbrido con mayor contenido en biopolímero se denominó $\text{SiO}_2\text{-CS}^I$, mientras que el material con menor contenido en orgánico se denominó $\text{SiO}_2\text{-CS}^{II}$ (ver detalles de su preparación en la sección II-B-1,03)

Ambos materiales fueron caracterizados mediante distintas técnicas espectroscópicas, analíticas y texturales (II-B-1,03).

En principio, a partir de los datos obtenidos de análisis elemental (Tabla 4.4), pudo comprobarse que la relación C/N era similar, independientemente de que el polímero se encontrara soportado o no. Esto sugería que el quitosán seguía manteniendo su integridad estructural incluso después de ser depositado sobre el material silíceo. Por otra parte, la disminución de la relación C/H en el caso del polímero soportado era coherente con el aumento de átomos de hidrógeno provenientes de los silanoles (Si-OH), presentes en el material inorgánico (Tabla 4.4).

Tabla 4. 4. Resultados de análisis elemental obtenidos para las muestras quitosán (CS) y quitosán soportado sobre sílice ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$).

Nomenclatura	C (%)	H (%)	N (%)	C/N	C/H
CS	41.06	7.10	7.41	5.54	5.78
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$	14.13	2.50	2.58	5.48	5.65
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$	8.42	1.49	1.53	5.50	5.65

A continuación se registraron los espectros de infrarrojo del quitosán de partida y del material híbrido $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ (figura 4.19) mostrando ser muy similares.

De hecho, en ambos espectros pudo apreciarse un macizo de bandas ~ 3450 cm^{-1} , asignadas a la vibraciones de tensión OH y NH, seguido de bandas de vibración de tensión CH a 2900 cm^{-1} , vibración de tensión C=O (amida I) a 1655 cm^{-1} , vibración de deformación NH de grupos amino a 1565 cm^{-1} , vibración de deformación NH (amida II) a 1537 cm^{-1} , vibración CH_3 a 1420 cm^{-1} y vibraciones de deformación OH a $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

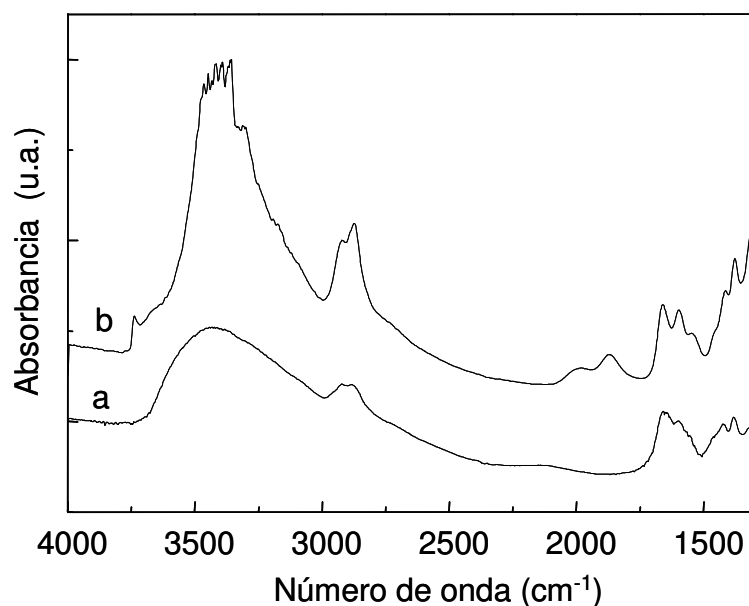


Figura 4. 19. Espectros FT-IR de: a) (KBr) quitosán de partida, y b) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ a temperatura ambiente y vacío.

No obstante, la diferencia más significativa entre ambas muestras fue la aparición de una banda a 3700 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión Si-OH de la propia sílice, junto con dos señales comprendidas entre $1800\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ debidas al armónico Si-O-Si, que como es lógico están también ausentes en la muestra de quitosán puro.

Por otra parte, para estudiar la estabilidad del material orgánico soportado sobre sílice mediante espectroscopia infrarroja, la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ fue sometida a un tratamiento térmico consistente en calentar a vacío durante una hora a diferentes temperaturas (dentro de un rango comprendido entre temperatura ambiente- 175°C). Posteriormente, los distintos espectros se se registraron a temperatura ambiente (figura 4.20).

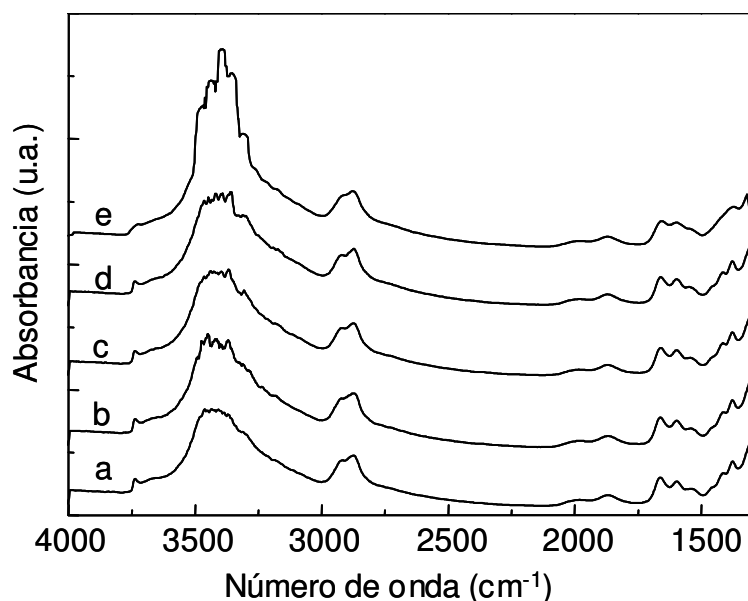


Figura 4. 20. Espectro FT-IR con tratamiento térmico y vacío de SiO₂-CS^{II}: a) 175 °C, b) 150 °C, c) 100 °C, d) 50 °C y d) temperatura ambiente.

Tal como se desprende de la figura, el material híbrido SiO₂-CS^{II} se mostró estable dentro del rango de temperaturas estudiado (T^a amb-175 °C), no mostrando signos de modificación estructural alguna y/o signos de descomposición.

No obstante cuando la muestra era calentada a vacío a temperaturas superiores a 50 °C, se apreciaba una disminución progresiva de la intensidad de la banda a 3450 cm⁻¹ (correspondiente a la vibración OH) debido seguramente a una posible deshidratación del material.

Este resultado fue también corroborado por análisis termogravimétrico (TGA).

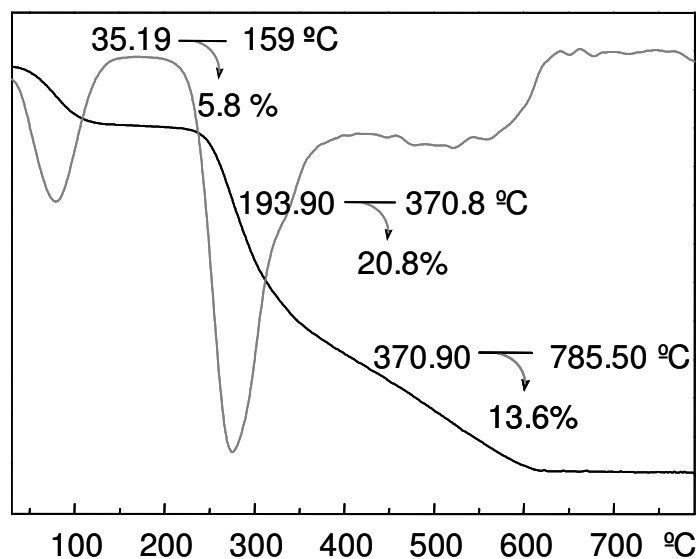


Figura 4. 21. Análisis termogravimétrico de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$.

Efectivamente, tal como puede observarse en la figura 4.21, el material fue estable hasta 190 °C, temperatura a partir de la cual el sólido comenzaba a experimentar pérdida de materia orgánica. De hecho, se aprecia una primera pérdida de peso de un 5.8%, asociada seguramente a la pérdida de agua de hidratación y dos pérdidas de peso sucesivas en el intervalo comprendido entre (194-800 °C) que vendrían originadas por la descomposición térmica del quitosán⁴.

En la figura 4.22 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono de las muestras sólidas: quitosán puro (a) y del material híbrido $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ (b). También en este caso, ambos espectros mostraron ser muy semejantes, apreciándose tan solo un ligero cambio en la apariencia e intensidad de la señal asignada al C4 en el material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$, debido seguramente a la interacción entre la molécula de biopolímero y la sílice⁵.

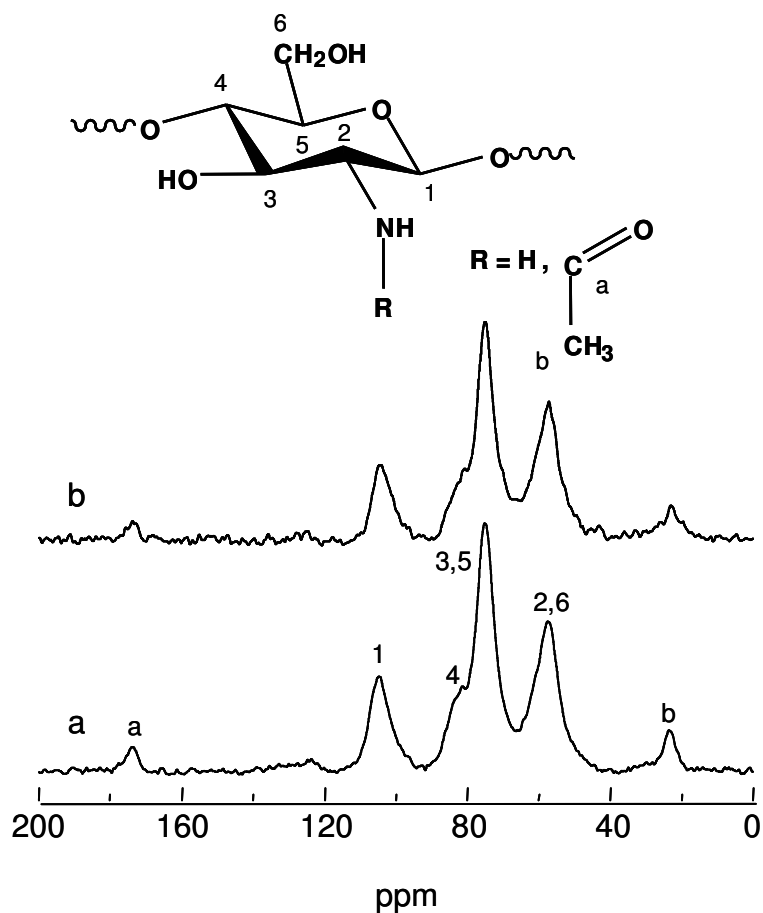


Figura 4. 22. CP-MAS, ^{13}C RMN de las muestras: a) quitosán puro y b) quitosán soportado sobre sílice ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$).

En base a los resultados obtenidos mediante estas técnicas de caracterización, se pudo finalmente concluir que el quitosán había sido depositado sobre SiO_2 , sin ninguna modificación estructural o cambio químico aparente.

B. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DERIVADO DE LA INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE EL MATERIAL HÍBRIDO $\text{SiO}_2\text{-CS}$ ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$)

Para la obtención de nanopartículas de oro soportadas en el material híbrido, el metal se incorporó en forma de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a los dos materiales preparados anteriormente ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$).

En la Tabla 4.5 se detallan los datos de contenido en metal presente en las muestras, según los datos de análisis obtenidos por absorción atómica. Tal como puede observarse, se pueden llegar a obtener materiales con distintos contenidos en metal, en función de la cantidad de sal de Au(III) empleada.

Tabla 4. 5. Datos de caracterización de Au en $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ en función del tiempo y la cantidad de metal empleada.

Catalizador	mmoles pesados $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tiempo (h)	mmolAu/g muestra	% wt Au
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$	0.520	2	0.255	5
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$	0.532	2	0.246	4.8
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$	0.252	8	0.245	4.8
$\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$	0.530	16	0.423	8.3

Tal como avanzábamos en un principio, la superficie específica del quitosán aumentó considerablemente cuando fue depositado sobre sílice; pasando de los $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ iniciales a 152.5 y $100.9 \text{ m}^2/\text{g}$ para los materiales $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ (5% wt Au) y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (4.8% wt Au) respectivamente.

Como puede observarse en la figura 4.23, la incorporación de metal, no supuso un cambio apreciable en el espectro CP-MAS RMN de

la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ original, con respecto a la muestra con contenido metálico, $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$.

De hecho, al comparar ambos espectros, se observa como existe un ligero desplazamiento (5.1 ppm) a campo alto del carbono C1 así como del carbono C4 en el espectro de la muestra con carga metálica. Ambos carbonos, C1 y C4, son los más susceptibles a cualquier variación ante un cambio conformacional en la molécula⁶, ya que estos son los próximos al enlace glucosídico.

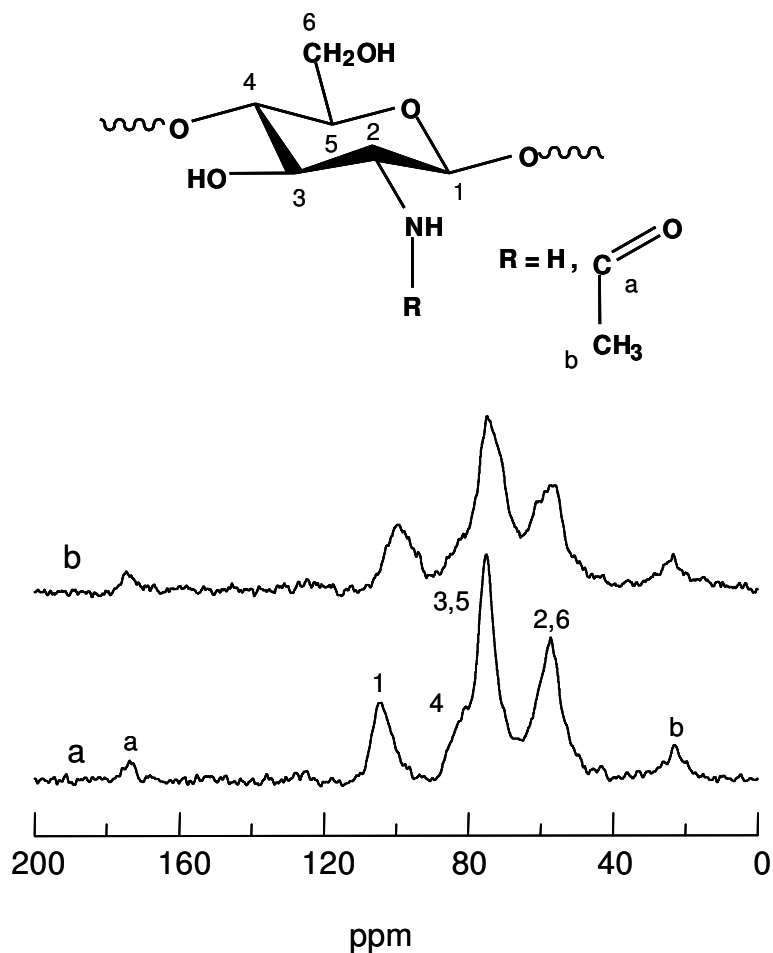


Figura 4. 23. CP-MAS, ^{13}C RMN de las muestras: a) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (4.8% wt Au) y b) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$.

No obstante, los espectros Raman sí mostraron cambios significativos como consecuencia de la incorporación del oro en forma de Au(III) tal como se recoge en la figura 4.24.

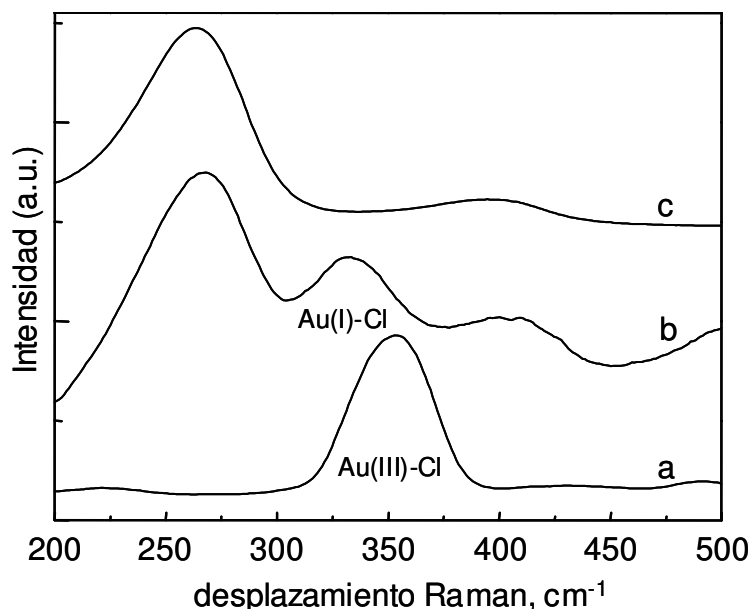


Figura 4. 24. Evolución del espectro Raman durante la síntesis de $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ después de a) 2h, b) 8h y c) 16 h de calentamiento a reflujo de etanol.

Así pues, tras la incorporación de la sal de partida, $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una suspensión etanólica conteniendo el material híbrido $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ se siguió la evolución de esta reacción por espectroscopia Raman, obteniéndose después de 2h una banda relativamente intensa centrada a 355 cm^{-1} , que se desplazó a números de onda menores (332 cm^{-1}) al prolongarse el tiempo de calentamiento hasta 8h (figura 4.24, a y b). Después de 8h, también se observaron dos nuevas bandas situadas a 265 y 401 cm^{-1} .

En principio las bandas a 355 y 332 cm^{-1} fueron asignadas a vibraciones Au(III)-Cl y Au(I)-Cl respectivamente al ser similares a las bandas

obtenidas al registrar el espectro Raman de muestras de sales de Au(III) y Au(I) comerciales tales como AuCl_3 y AuCl .

La banda Raman centrada a 265 cm^{-1} ya había sido asignada por Li y colaboradores⁷ en la literatura a una vibración debida a iones Cl^- adsorbidos, supuestamente en forma de Au-Cl^- . La gran intensidad de esta banda se debe a un efecto de dispersión Raman incrementado en superficie, el conocido como *surface enhanced Raman scattering effect* y que es producido por la presencia de partículas de oro de tamaño nanométrico.

De este modo mediante espectroscopia Raman se confirmaba no solo que la sal de Au(III) original se reducía en contacto con el biopolímero, sino que tenía lugar la formación de nanopartículas metálicas al detectarse la presencia de la banda a 265 cm^{-1} .

Finalmente, la banda a 401 cm^{-1} fue asignada indistintamente tanto a la vibración Au-O como a la vibración Au-N⁸. La asignación exacta de esta banda a interacciones Au-N (o bien Au-O) no fue posible mediante espectroscopia Raman, siendo necesario recurrir a espectroscopia infrarroja para poder conocer exactamente la naturaleza de estas interacciones.

Efectivamente, el espectro de FT-IR obtenido para la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ y que aparece representado en la figura 4.25, mostró una absorción amplia y carente de estructura en la zona comprendida entre $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la superposición de bandas de tensión OH y NH.

En este caso, los cambios más significativos tras la incorporación del metal, se evidenciaron en la zona comprendida entre $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.25).

En la zona representada en la figura aparecen las bandas asignadas a: amida I (1661 cm^{-1}), amina (1597 cm^{-1}), amida II (1540 cm^{-1}), junto a las

de vibraciones de deformación de los grupos OH, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ de la molécula original del biopolímero.

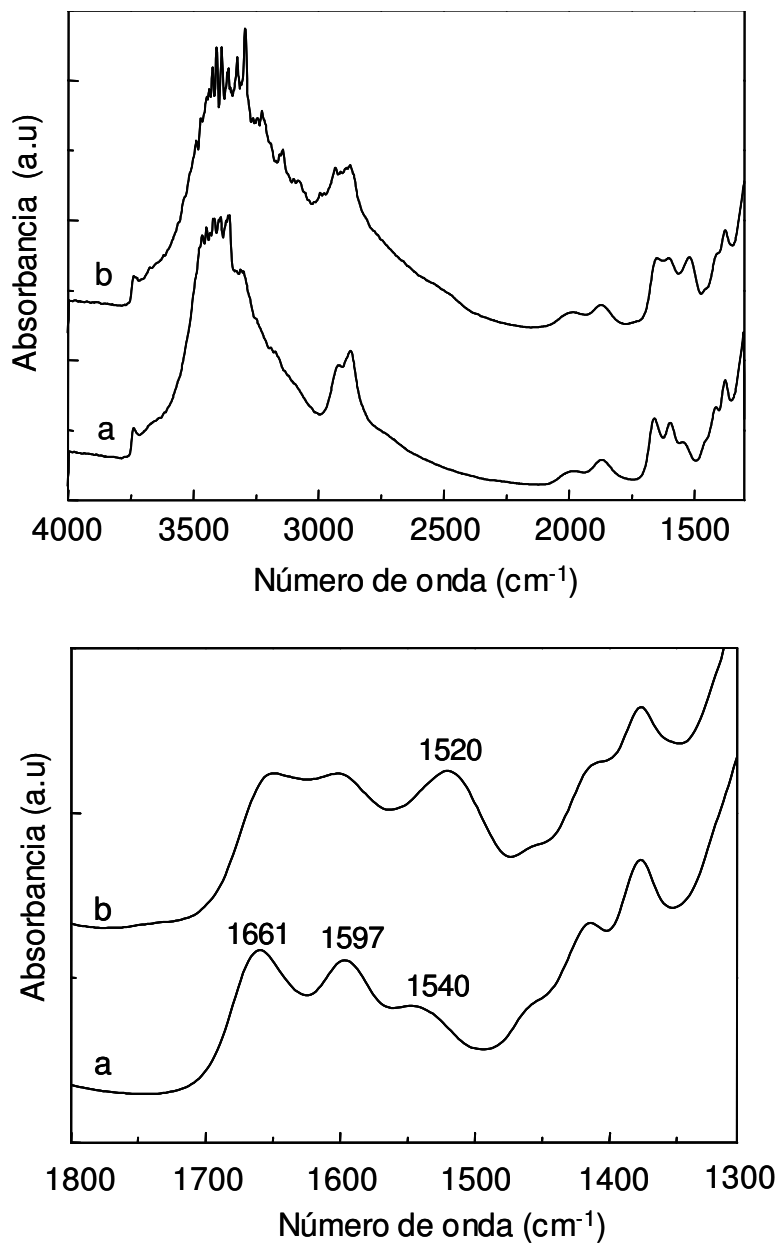


Figura 4. 25. Espectros de FT-IR de a) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ y b) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$.

Tras la incorporación del metal tiene lugar una disminución general de intensidad de las bandas amida I, NH_2 y amida II, que va acompañada de la aparición de una nueva señal a 1520 cm^{-1} . Esta banda, fue

asignada a la vibración NH del grupo amina que se desplaza a números de onda menores por interacción con el oro metálico Au(0).

Por otra parte, ligeros cambios en la intensidad de las bandas de torsión del grupo OH (que aparecen en la región $1460\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), sugerían que la interacción de nanopartículas de Au con grupos hidroxilo podía también tener lugar, aunque esta interacción era menos evidente que en el caso del grupo amina.

El material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ fue sometido a un tratamiento térmico adicional a distintas temperaturas y vacío, registrándose a continuación el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos se recogen en la figura 4.26.

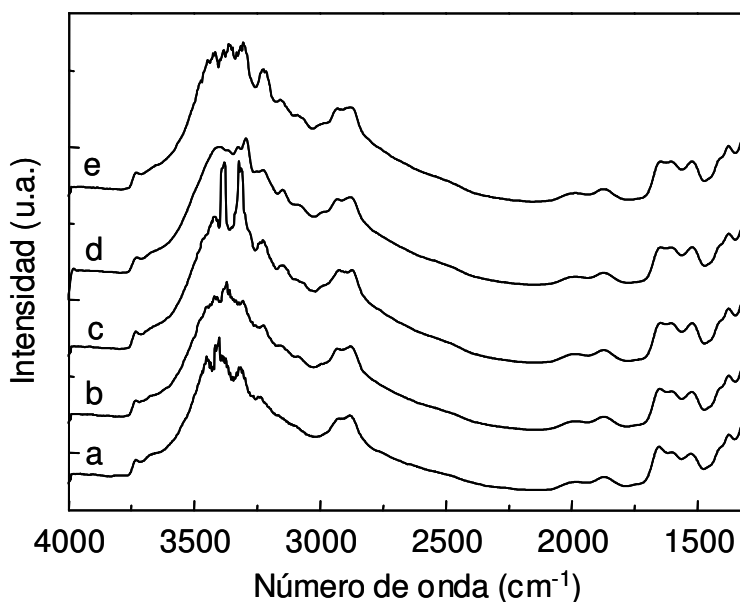


Figura 4. 26. Espectro FT-IR con tratamiento térmico y vacío de $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$: a) $175\text{ }^\circ\text{C}$, b) $150\text{ }^\circ\text{C}$, c) $100\text{ }^\circ\text{C}$, d) $50\text{ }^\circ\text{C}$ y e) temperatura ambiente.

En este caso, la muestra se trató dentro de un rango de temperaturas comprendido entre T^{a} amb- $175\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra se mantuvo estable hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$. A $175\text{ }^\circ\text{C}$ se detectaron cambios en el espectro dentro del rango de números de onda comprendido entre $1800\text{-}1450$

cm^{-1} . Ello se atribuyó a la descomposición del polímero ocasionada por someter la muestra a vacío y elevadas temperaturas.

La inestabilidad del polímero en estas condiciones de temperatura fue corroborado mediante análisis termogravimétrico, TGA (figura 4.27). De hecho tal como puede observarse en la figura, el material comienza a descomponerse alrededor de 171°C ; es decir, a menor temperatura que el material híbrido $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ sin contenido en metal (ver figura 4.27).

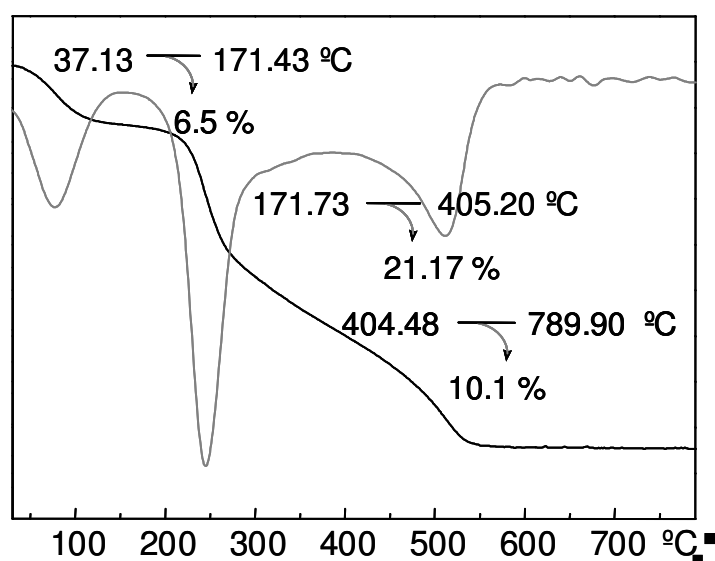


Figura 4. 27. Análisis termogravimétrico de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$.

Los espectros de UV-Vis (RD) también evidenciaron la formación de nanopartículas de oro en el material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$. De hecho, la figura 4.28, muestra la evolución del espectro UV-Vis durante la síntesis del material. En este caso, se observó la formación de una banda característica asociada a la formación de nanopartículas de oro a 532 nm , conocida como *banda de resonancia de absorción plasmón superficial*⁹ después de 8 h de calentamiento.

El aumento en la intensidad de esta banda de absorción con el tiempo, unido a la ausencia de una banda situada entre $600\text{-}900\text{ nm}$, denominada *banda de plasmón extendida (EPB)*, típica de fuertes

interacciones interparticulares entre agregados¹⁰, puso de manifiesto que el proceso de nucleación para la formación de nanopartículas tenía lugar sin la formación de agregados, o lo que era más importante, que la dispersión de los “clusters” de oro tenía lugar de forma muy efectiva sobre el polisacárido.

En la figura 4.28, también se muestran varias fotografías digitalizadas del material heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, durante su preparación. En ellas se muestra como el color inicialmente amarillo de la muestra calentada durante 2h a reflujo de etanol, evoluciona hasta adoptar un color rojo-vino (después de 16 h) que es el color indicativo y típico de la formación de nanopartículas de oro.

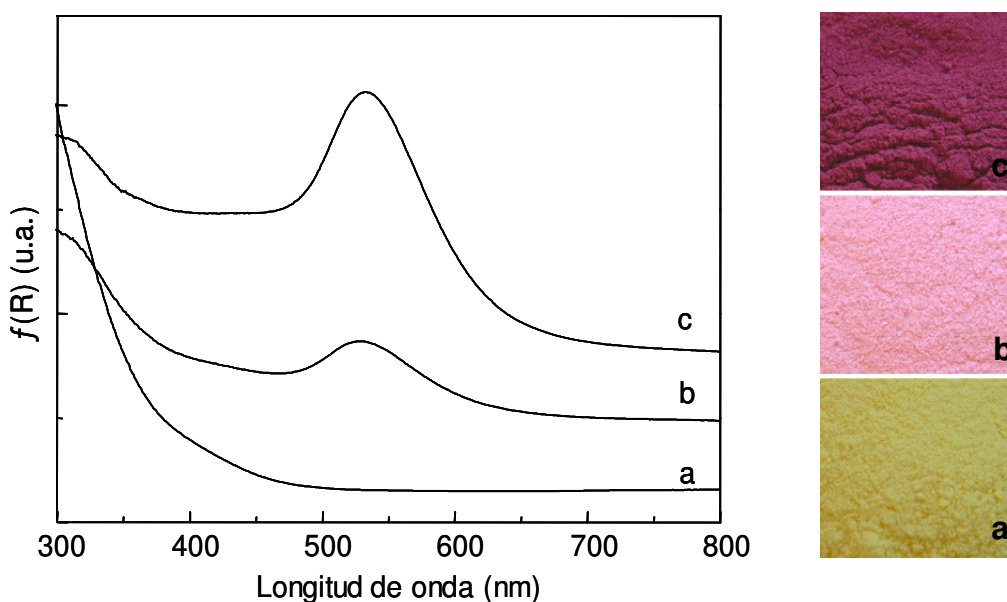


Figura 4. 28. Reflectancia difusa de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ obtenida: (a) después de 2 h, (b) 8 h y (c) 16 h de calentamiento a temperatura de reflujo de etanol. A la derecha, se observan las fotografías digitalizadas del material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ en los correspondientes tiempos de calentamiento: (a) 2 h, (b) 8 h y (c) 16 h.

Para conocer el tamaño medio de las nanopartículas se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los tamaños promedio de las nanopartículas obtenidas para la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ con un contenido en metal y orgánico del 4.8 y 22% respectivamente, fueron de 4-6 nm tal como muestra el histograma correspondiente de la figura 4.29A.

Tal como se esperaba, a partir del material híbrido con mayor contenido en orgánico $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ (e idéntico tiempo de calentamiento), se obtenían nanopartículas con menor tamaño promedio (2-4 nm) que $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (figura 4.29B).

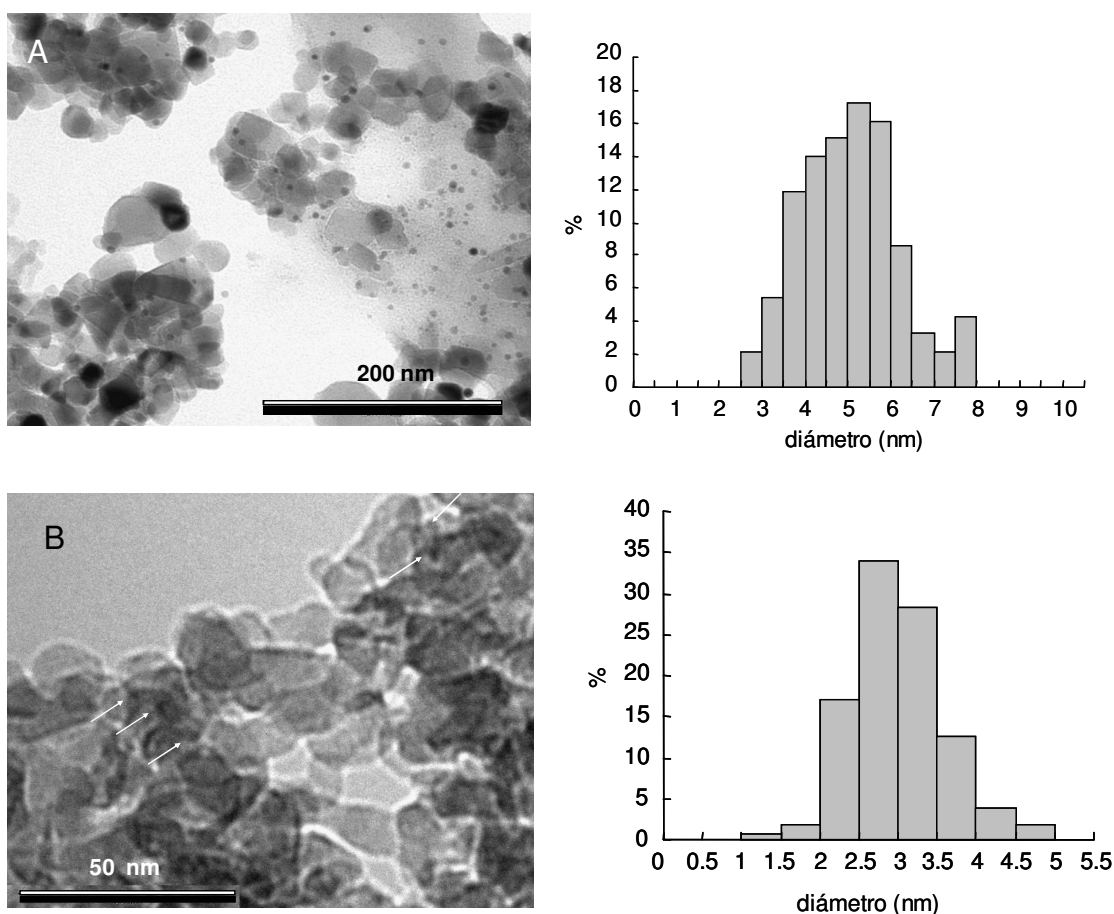


Figura 4. 29. Imágenes TEM seleccionadas e histogramas de tamaños para la muestras: A) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (16 h, wt 4.8% , 22% quitosán) y B) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ (16 h, wt 5% , 30% quitosán)

Por último, mediante Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS), la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (4.8% wt Au), obtenida tras 16 h de calentamiento mostró dos señales a 83.9 y 87.6 eV debidas a

transiciones $Au4f_{7/2}$ y $Au4f_{5/2}$ respectivamente (figura 4.30). La posición de la señal $Au4f_{7/2}$ a 83.9 eV, indicaba de forma inequívoca la presencia de $Au(0)$ ¹¹. La ligera asimetría que presentaba esta banda podía justificarse mediante el fenómeno de excitación *hole electron* próximo al nivel de Fermi E_f (muy característico de los metales). De forma alternativa esta asimetría podría indicar la posible presencia de pequeñas cantidades de $Au(I)$, cuya señal se esperaría alrededor de 85.5 eV y por tanto podría ser superponible con el pico a 83.9 eV anteriormente mencionado.

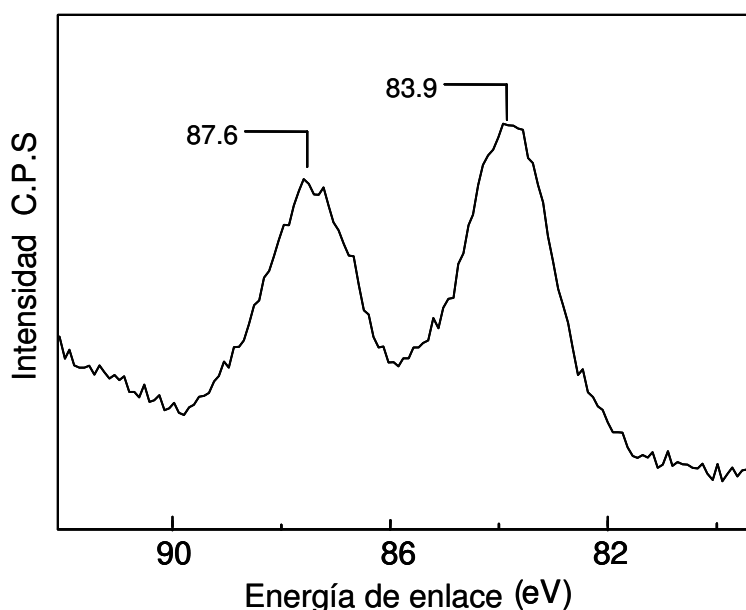


Figura 4. 30. Espectro de XPS para la muestra $SiO_2-CS^{II}-Au$ obtenida tras 16 h a reflujo de etanol.

En cualquier caso, la presencia de iones Au^{+3} no fue detectada por XPS.

Resumiendo, diversas técnicas de caracterización evidencian la formación de nanopartículas de oro sobre el biopolímero quitosán, así como la existencia de interacciones entre los grupos OH y NH_2 del propio polisacárido con estas nanopartículas metálicas. En principio, puede

esperarse que estas interacciones contribuyan positivamente a la estabilización de estos “cluster” metálicos con respecto a otros soportes.

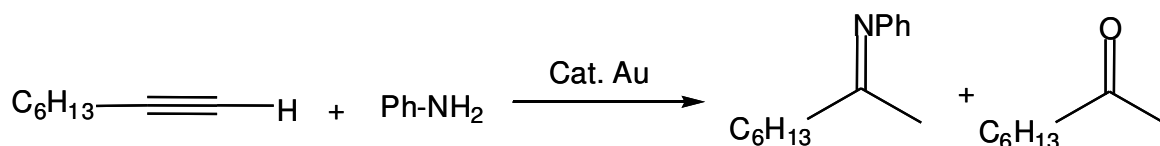
III. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ a) Cinellu M. A., Zucca A., Stoccoro S., Minghetti G., Manassero M., Sansón M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4217; b) Hu J.-M., Liang E.-J., Duscheck F., Kiefer W. *Spectrochimica Acta, Part A* **53**, **1997**, 1431.
- ² Kazi A. B., Jones G. D., Vicic D. A. *Organometallics*, **2005**, *24*, 6051.
- ³ Chevallier P., Soutif J.-C., Brose J.-C., Rincon-Guerrero A. *Eur. Polym. J.*, **1998**, *34*, 767.
- ⁴ a) Yamaguchi I., Itoh S., Suzuki M., Sakane M., Osaka A., Tanaka J. *Biomaterial*, **2003**, *24*, 2031; b) Ding W., Lian P., Samuels R. J., Polk M. B. *Polymer*, **2003**, *44*, 547.
- ⁵ a) Brugnerotto J., Heux L., Desbrières J., Rinaudo M. *Biomacromolecules*, **2000**, *1*, 746; b) Van de Velde K., Kiekens P. *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *58*, 409.
- ⁶ a) Prashanth K. V. H., Kittur F. S., Tharanathan R. N. *Carbohydrate Polymers*, **2002**, *50*, 27; b) Saito H., Tabeta R., Ogawa K., *Macromol.* **1987**, *20*, 2424.
- ⁷ Li Z. L., Wu T. H., Niu Z. J., Huang W., Nie H. D. *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, 44.
- ⁸ a) Delanoy L., El Hassan H., Musi A., Le To N. N., Krafft J. M., Louis C. *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, *110*, 45, 22471; b) Freeman D. W., Baglin F. G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1981**, *17*, 161; Zhang Y., Gao X., Weaver J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8656.
- ⁹ Kreibig U., Vomer M. *Optical Properties of Metal Cluster*, **1995**, SpringerVerlag: Heidelberg, Germany; b) Mitchell G. P., Mirkin C. A., Letsinger R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8122; c) Volokitin Y., Sinzing J., Jong L. J., Schmid G., Vargaftik N., Moiseev I. I. *Nature*, **1996**, *384*, 621; d) Schmid G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; e) Kanehara M., Kodzuka E., Tenarishi T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13084.
- ¹⁰ a) Huang H. Z., Yang X. R. *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 2340; b) Shipway A. N., Lahav M., Gabai R., Willner I. *Langmuir*, **2000**, *16*, 8789; c) Lazarides A. A., Schatz G. C. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 460
- ¹¹ a) Bain C. D., Biebuyck H. A., Whitesides G. M. *Langmuir*, **1989**, *5*, 723; b) Saltsburg Q. F. H., Stephanopoulos M. *Science*, **2003**, *301*, 935.

I. FORMACIÓN DE ENLACES C-N: HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS

A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA: HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS CATALIZADA POR 1-3[Au]

En primer lugar, se estudió la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina empleando el sistema 3[Au] como catalizador. En este caso, los productos de reacción detectados por cromatografía gaseosa fueron N-(2-octiliden) anilina (imina Markovnikov) y 2-octanona, siendo moderados los valores de conversión y rendimiento obtenidos (esquema 5.1, y entrada 1 en Tabla 5.1).



Esquema 5. 1. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por 3[Au].

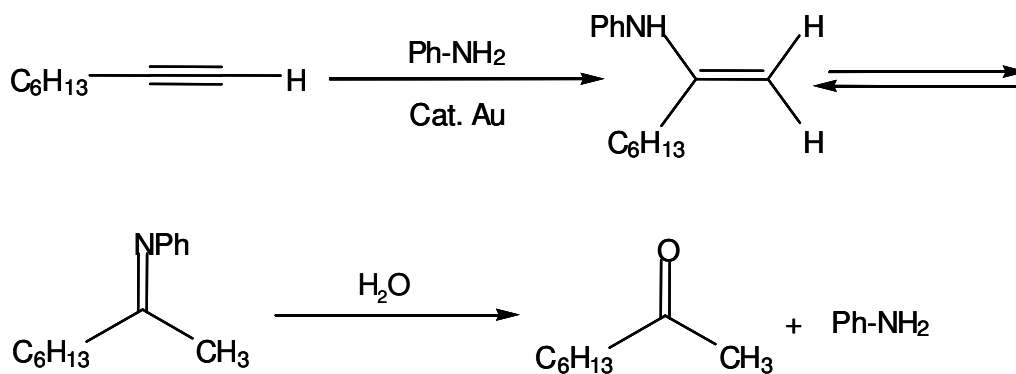
Tabla 5. 1. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación entre el 1-octino y anilina catalizada por distintos complejos de oro.

	Sistema catalítico ^[1]	T (°C)	C (%)	R (%)	Imina: Cetona	TON
1	3[Au]	ambiente	65	62	44:56	13
2	3[Au]/ zeolita 4A	ambiente	63	60	86:14	12
3	3[Au]/AgBF ₄ ^[2]	ambiente	33	13	0:100	7
4	3[Au]/AgOTf ^[2]	ambiente	39	26	1:99	8
5	3[Au]/NH ₄ PF ₆ ^[2]	ambiente	47	35	2:98	9
6	3[Au]/TFA ^[2]	ambiente	46	31	0:100	9
7	4[Au]	ambiente	8	1	100:0	2
8	3[Au]	60	36	18	38:62	11
9	3[Au]/AgBF ₄	60	42	13	0:100	9
10	4[Au]	60	31	29	89:11	6
11	3[Au]	100	23	7	54:46	5
12	3[Au]/AgBF ₄	100	53	15	0:100	11
13	4[Au]	100	88	87	79:21	17
14	1[Au]	ambiente	37	22	10:90	8
15	2[Au]	ambiente	59	56	53:47	12

[1] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de anilina, 30% mmoles de dodecano y 5% mmoles del catalizador de oro, tolueno, 22 h de reacción.

[2] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de anilina, 30% mmoles de dodecano y 5% mmoles del catalizador de oro, 10% mmoles promotor, tolueno, 22 h de reacción.

La formación de estos productos (cetona e imina) podría explicarse según el esquema de reacción que se propone a continuación (esquema 5.2):



Esquema 5. 2. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por distintos catalizadores de oro.

Inicialmente, tendría lugar la formación de una enamina, seguido por tautomerización de ésta última hacía la correspondiente imina, que es más estable. Por último, la hidrólisis de la imina conduciría a la formación de la cetona.

Para confirmar que la hidrólisis de la imina conduce a la cetona y descartar al mismo tiempo que la formación de esta última tuviese lugar a través de la reacción de hidratación del alquino; se llevó a cabo la reacción en ausencia de anilina empleando el catalizador 3[Au], no obteniéndose en este caso la cetona.

Además de esto, cuando se adicionó tamiz molecular (zeolita 4A) activado al medio de reacción (con el fin de eliminar trazas de agua), la formación de la cetona disminuyó considerablemente obteniéndose fundamentalmente la imina (entrada 2, Tabla 5.1).

Igualmente, la adición de agua al crudo de reacción previamente analizado, condujo a la completa hidrólisis de la imina, obteniéndose 2-octanona como único producto.

Por otra parte, se estudió el efecto de la temperatura en esta misma reacción catalizada por 3[Au]. A pesar de que en todos los casos

seguía obteniéndose la imina y la cetona como productos de reacción, se observó que al aumentar la temperatura disminuía el balance molar. Experimentos control mostraron que ello era debido a la reacción de polimerización de la anilina que tenía lugar preferentemente a elevadas temperaturas (entradas 8 y 11, Tabla 5.1).

Teniendo en cuenta que en muchas reacciones de hidroaminación, catalizadas por complejos metálicos, se ha descrito el empleo de complejos de carácter catiónico e incluso el empleo de distintos aditivos que favorecen la reacción¹, se estudió en este caso el efecto de incorporar distintos promotores al medio de reacción así como el comportamiento del complejo catiónico 4[Au] en esta misma reacción catalizada por 3[Au].

En este caso, tanto la adición de sales metálicas (AgBF_4 , AgOTf , NH_4PF_6) como la adición de ácido trifluoroacético² incrementaron la reacción de polimerización de anilina, obteniéndose peores resultados de conversión y rendimiento respecto a los obtenidos con 3[Au] (entradas 3-6, 9, 12, Tabla 5.1).

En general, los elevados valores de conversión de anilina unido a los bajos rendimientos de productos de hidroaminación obtenidos en determinadas condiciones de reacción, sugieren que la reacción de polimerización puede competir eficazmente con la formación del producto deseado.

En cambio, con el empleo del catalizador catiónico 4[Au], la formación de productos de hidroaminación se vio favorecida a altas temperaturas ($100\text{ }^\circ\text{C}$) aumentando considerablemente tanto la conversión como el rendimiento de productos de hidroaminación (entrada 13, Tabla 5.1).

Por otra parte, con los catalizadores 1 y 2[Au] se obtuvieron valores de conversión y rendimiento inferiores a los obtenidos con 3[Au], tal como se deduce a partir de los resultados que se recogen en la Tabla 5.1 (entradas 14 y 15).

Otro factor de gran influencia en la reacción es la elección del disolvente. Se ha descrito en la literatura que el tolueno es uno de los mejores disolventes para la reacción de hidroaminación. De hecho, en nuestro caso los mejores resultados se obtuvieron precisamente con este disolvente (entrada 1, Tabla 5.2).

Con el empleo de otros disolventes, tales como dicloroetano, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, se obtuvieron valores de rendimiento inferiores (entradas 2-4, Tabla 5.2).

Por otra parte, se empleó el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato, como caso extremo de medio polar, obteniéndose el valor de rendimiento más bajo hasta el momento (entrada 5, Tabla 5.2).

En ausencia de disolvente, la conversión de la amina alcanzó un valor de 90% y el rendimiento de la reacción fue del 67% (entrada 6, Tabla 5.2).

Tabla 5. 2. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por el complejo 3[Au] en distintos disolventes.

	Disolvente ^[1]	C (%)	R (%)	Imina: Cetona	TON
1	tolueno	65	62	44:56	13
2	tetrahidrofurano	76	61	0:100	15
3	1,4-dioxano	96	50	0:100	19
4	dicloroetano	73	52	0:100	16
5	líquido iónico ^[2]	88	32	1:99	18
6	---	90	67	5:95	18

[1] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de anilina, 30% mmoles de dodecano y 5% mmoles de catalizador de oro, 1 ml disolvente, temperatura ambiente, 22 h de reacción.

[2] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de anilina, 5% mmoles de catalizador de oro, 500 mg de 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato, temperatura ambiente, 22 h de reacción. Extracción de reactivos y productos con éter dietílico.

Por otra parte, cuando la reacción se llevó a cabo variando la proporción de reactivos de partida, los resultados obtenidos mostraron que el rendimiento de la reacción mejoraba notablemente al aumentar la concentración de cualquiera de los reactivos (1-octino o anilina), siendo este efecto más acusado cuando se incrementaba la concentración del compuesto acetilénico (Tabla 5.3).

En la actualidad se están llevando a cabo estudios cinéticos y espectroscópicos *in situ* para conocer el verdadero papel del alquino, la amina y el catalizador en el mecanismo de reacción.

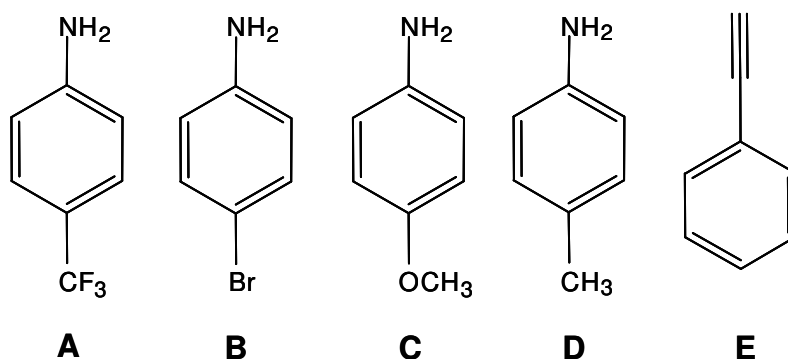
Tabla 5. 3. Efecto de la relación molar en la reacción de hidroaminación entre 1-octino y anilina catalizada por el complejo 3[Au].

	Alquino:Amina^[1]	C (%)	R (%)	Imina: Cetona	TON
1	6:1	92	87	88:12	20
2	4:1	81	75	77:23	16
3	2:1	65	62	44:56	13
4	1:1	49	38	36:64	10
5	1:2	59	54	53:47	12
6	1:4	61	61	31:69	12

[1] (4-1) mmol de 1-octino, (0.5-4) mmoles de anilina, 30% mmoles de dodecano y 5% mmoles del catalizador de oro en tolueno, temperatura ambiente, 22 h de reacción.

Por último, para conocer la verdadera aplicabilidad de estos catalizadores de oro en la reacción de hidroaminación, se emplearon distintos alquinos (tanto internos como terminales) y diferentes aminas (aromáticas y alifáticas). Los mejores resultados se obtuvieron con el empleo de alquinos terminales y aminas aromáticas (Tabla 5.4).

En el caso de aminas aromáticas, se observó que la presencia de sustituyentes halogenados en el anillo aromático favorecía la reacción, obteniéndose los mejores resultados de conversión y rendimiento (entrada 2, Tabla 5.4). En cambio, la presencia de sustituyentes electrodonores, tales como grupos $-\text{OCH}_3$ y $-\text{CH}_3$ tenían un efecto negativo sobre la conversión y el rendimiento, al igual que otros grupos fuertemente electroatrayentes como $-\text{CF}_3$ (entradas 2-4, Tabla 5.4).

Tabla 5. 4. Resultados obtenidos en la hidroaminación intermolecular entre 1-octino y distintas aminas y fenilacetileno y anilina catalizada por 3[Au].

	Sustratos ^[1]	C (%)	R (%)	Imina: Cetona	TON
1	A	67	52	0:100	13
2	B	86	70	0:100	17
3	C	58	34	68:32	12
4	D	60	60	84:16	13
5	E ^[2]	44	38	84:16	9

[1] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de la amina, 30% mmoles de dodecano, 5% mmoles del complejo 3[Au], tolueno, temperatura ambiente y 22 h.

[2] 1 mmol de fenilacetileno, 0.5 mmoles de anilina, 30% mmoles de dodecano, 5% mmoles del catalizador de oro, tolueno, temperatura ambiente, 22 h.

Con otros alquinos terminales, tales como el 1-fenilacetileno, la anilina fue convertida en un 44%, mientras que el rendimiento de la reacción fue del 38% (entrada 5, Tabla 5.4).

Es necesario destacar que distintas sales de Rh(I), Ir(I), Pd(II) y Ru (III) fueron empleados también como catalizadores de hidroaminación a efectos comparativos. Sin embargo ninguno de estos catalizadores mostró actividad en las condiciones de reacción en la que el Au(III) era activo.

Tabla 5. 5. Sistemas catalíticos empleados en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina.

Sistemas catalíticos^[1]
$\text{RuCl}_3 + 3^{[2]}$ Metilciclopentadienil(1,5-ciclooctadieno) iridio (I)
$\text{PdCl}_2 + 3^{[2]}$ Tetracarbonil- μ -clorodirodio (I)
Dicarbonilacetilacetionato rodio (I)

[1] 1 mmol de 1-octino, 0.5 mmoles de la amina, 30% mmoles de dodecano ,5% mmoles del catalizador, tolueno, temperatura ambiente y 22 h.

[2] La sal metálica fue mezclada con una cantidad estequiométrica del ligando 3 y agitada en el disolvente de reacción, previo a la adición de los sustratos, durante 1 h.

En vista de estos resultados, puede concluirse que los sistemas 1-3[Au] son activos en la reacción de hidroaminación intermolecular de alquinos terminales con distintas aminas aromáticas. Esta reacción transcurre con absoluta regioselectividad hacia la formación del aducto Markovnikov, sin necesidad de utilizar atmósfera inerte ni promotores ácidos, tal como ocurre en muchos otros casos con otros complejos de metales de transición.

En nuestro caso, la incorporación de aditivos en forma de sales metálicas y de promotores ácidos tienen efectos negativos sobre la conversión y rendimiento de la reacción.

B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: HIDROAMINACIÓN INTERMOLECULAR DE ALQUINOS CATALIZADA POR SiO₂-CS-Au

Con objeto de diseñar catalizadores sólidos reciclables y estables, que pudieran llevar a cabo la hidroaminación intermolecular de alquinos con elevada conversión y selectividad; se prepararon catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas sobre distintos óxidos

inorgánicos tales como SiO_2 y CeO_2 (Au/SiO_2 y Au/CeO_2) (ver detalles de su preparación y caracterización en la sección II-B, 03).

Junto con estos catalizadores, se emplearon otros de origen comercial tales como Au/TiO_2 y $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, donde las nanopartículas de oro son depositadas sobre TiO_2 y Fe_2O_3 respectivamente.

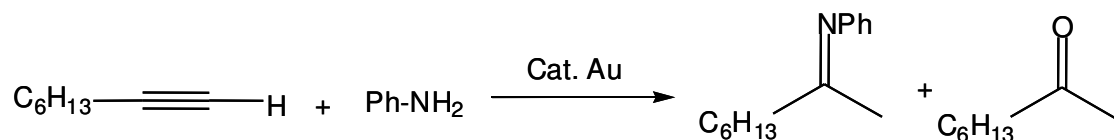
Además se empleó el polisacárido quitosán como soporte orgánico de nanopartículas de oro. Este biopolímero tiene la habilidad de actuar como agente reductor/estabilizador en la formación de nanopartículas de oro a partir de sales de $\text{Au}(\text{III})$, sin necesidad de añadir ningún agente reductor ni estabilizador adicional. En este caso, la necesidad de mejorar las débiles propiedades mecánicas de este biopolímero, su baja superficie específica (inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$), así como su pobre difusión, hicieron aconsejable que se depositara sobre un material inerte, estable y de mayor superficie como la sílice SiO_2 (ver detalles de su preparación y caracterización en la sección II-B, 03).

De esta manera, su valor de área BET aumentó considerablemente (ver características texturales en Tabla 3.1). Se prepararon dos catalizadores diferentes con distinta proporción biopolímero: sílice, $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ (1:2.5) y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (1:4.5), ambos con el mismo contenido en oro (4.8 %).

A continuación, la actividad catalítica de estas nanopartículas de oro, depositadas sobre distintos soportes fue comparada en la reacción de hidrogenación de 1-octino con anilina, tal y como se describe en la parte experimental (IV-A, 03).

Inicialmente, los experimentos se llevaron a cabo con Au/CeO_2 (un catalizador que ya había dado muy buenos resultados de actividad y selectividad en otras reacciones tales como oxidación de CO y alcoholes, así como formación de enlaces C-C)³.

En este caso, los productos de reacción detectados por cromatografía gaseosa fueron N-(2-octiliden) anilina (imina Markovnikov) y 2-octanona (esquema 5.3).



Esquema 5. 3. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por distintos catalizadores de oro.

En este caso, el alquino se convirtió casi completamente después de 22 h de reacción, siendo el rendimiento final de productos del 89% (entrada 1, Tabla 5.6).

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de estos productos podría explicarse de acuerdo con el esquema propuesto en la sección anterior (esquema 5.2, sección I-A). Es decir, inicialmente tendría lugar la formación de la enamina, seguido por tautomerización de ésta última hacía la imina que es más estable. Por último, la hidrólisis de la imina conduciría a la formación de la cetona.

Tabla 5. 6. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por nanopartículas de oro soportadas.

	Sistema catalítico ^[1]	C (%)	R (%)	Imina:Cetona	TON
1	Au/CeO ₂ ^[2]	96	89	40:60	43
2	Au/Fe ₂ O ₃ ^[3]	68	63	93:3	27
3	Au/TiO ₂	92	57	64:36	74
4	Au/SiO ₂	68	64	88:12	57
5	SiO ₂ -CS ^I -Au	100	91	64:36	80
6	SiO ₂ -CS ^{II} -Au	100	99	55:45	80
7	SiO ₂ -CS ^{II} Au ^[4]	100	92	94:6	80
8	SiO ₂ -CS ^{II} Au ^[5]	100	96	79:21	80

[1] 1.25% mmoles de Au, 1 mmol 1-octino, 1 mmol anilina, 30% mmoles de dodecano, tolueno, 373 K, 22 h.

Los materiales híbridos SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au fueron obtenidos tras 2 h a reflujo de etanol.

[2] 2.2% mmoles de Au

[3] 2.5% mmoles de Au

[4] 1.25% mmoles de Au, 1 mmol 1-octino, 1 mmol anilina, 30% mmoles de dodecano, tolueno, 373K, tamiz molecular activado (zeolita 4A), 22 h.

[5] 1.25% mmoles de Au, SiO₂-CS^{II}-Au obtenido tras 16 h de calentamiento

Con el empleo de otros catalizadores tales como Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂ y Au/SiO₂ se obtuvieron rendimientos inferiores a los obtenidos con el material Au/CeO₂ (entradas 2-4, Tabla 5-6).

En cambio, cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de los materiales híbridos SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au, el alquino se convirtió cuantitativamente y los rendimientos obtenidos en cada caso fueron del 91 y 99% respectivamente (entradas 5-6, Tabla 5-6).

Claramente, los mejores resultados de hidroaminación se obtuvieron con los catalizadores SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au, con los que además fue

necesaria una menor cantidad de metal para llevar a cabo el proceso, de ahí que se obtuvieran los mayores valores de *TON*.

Por otra parte, la posibilidad de que la hidratación del alquino compitiera con la reacción de hidroaminación para formar 2-octanona, fue descartada también bajo estas nuevas condiciones, ya que experimentos control llevados a cabo con el alquino y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, pero en ausencia de anilina, mostraron que no se formaba 2-octanona. Además, la reacción entre 1-octino y anilina catalizada por $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, pero en presencia de tamiz molecular previamente activado (zeolita 4A), inhibió fuertemente la formación de la cetona (entrada 7, Tabla 5.6), un hecho que confirmaba que la cetona provenía de la reacción hidrolítica de la imina.

En principio, estas diferencias de actividad mostradas por cada uno de estos catalizadores, podría asociarse a diferencias en el tamaño de la partícula metálica en cada uno de estos materiales, así como a diferencias en el proceso de aglomeración del metal (algo que podría tener lugar eventualmente durante la reacción).

Efectivamente, los resultados que aparecen en la Tabla 5.7 muestran que mientras el tamaño de partícula medio en los materiales de partida es similar en todos los casos, el tamaño de partícula de los catalizadores usados es diferente, difiriendo a su vez de sus correspondientes tamaños originales en los materiales recién preparados.

Tabla 5. 7. Tamaños de partícula y contenido en oro de los distintos catalizadores heterogéneos antes y después de ser empleados en distintos usos catalíticos.

Catalizador	Tamaño de partícula inicial(nm)	mmolAu/g inicial	Tamaño de partícula final (nm)	mmolAu/g final	Número de usos
SiO ₂ -CS ^{II} -Au	-	0.243	11-19	0.243	6
Au/CeO ₂	3-4	0.117	22-25	0.086	3
Au/SiO ₂	3-4	0.088	11-25	0.083	3
Au/Fe ₂ O ₃	2.4-4.6	0.228	11-30	0.213	2

Tal como se muestra en la tabla, las nanopartículas de oro soportadas sobre CeO₂, SiO₂ y Fe₂O₃ muestran una amplia distribución de tamaños después de ser reusadas varias veces. De hecho estos materiales presentan nanopartículas con tamaños iguales o superiores a 25 nm después de 2-3 usos (ver Tabla 5.7 y figura 5.1), contrastando con el catalizador SiO₂-CS^{II}-Au, donde la mayor parte de los *clusters* metálicos observados presentaban un tamaño inferior a 20 nm, incluso después de 6 usos (ver Tabla 5.7 y figura 5.1).

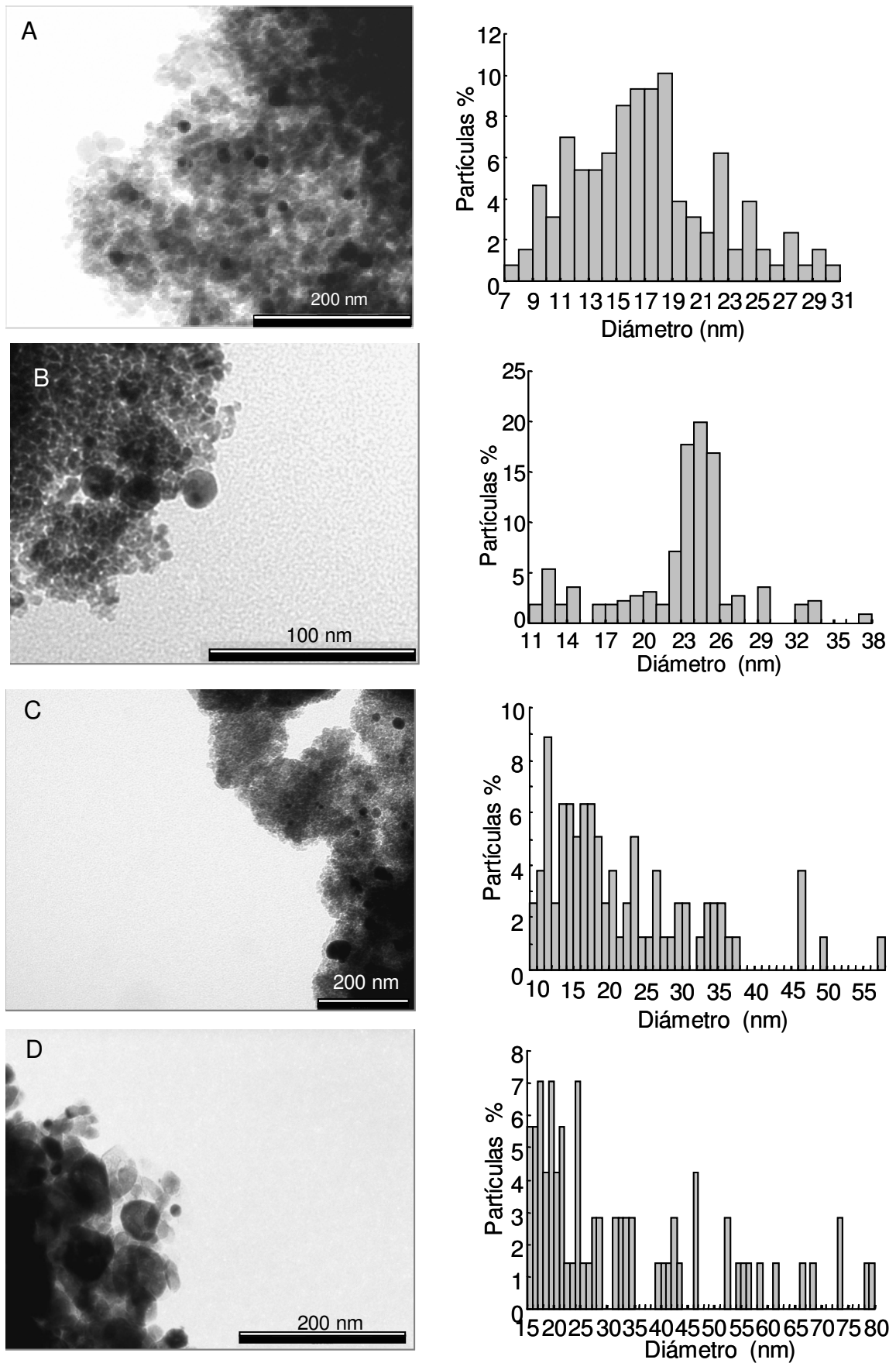


Figura 5. 1. Distribución de tamaños e imágenes TEM seleccionadas de los catalizadores: A. SiO₂-CS^{II}-Au (6 usos), B. Au/CeO₂ (3 usos), C. Au/SiO₂ (3 usos) y D. Au/Fe₂O₃ (2 usos).

En otras palabras, el oro metálico aglomera durante la reacción catalítica, siendo esta aglomeración comparativamente inferior en el caso del material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$. Además de esto, el análisis químico del oro llevado a cabo en todos los materiales después de ser reusados varias veces, mostró la existencia de lixiviación del metal en todos los soportes inorgánicos empleados, con excepción del quitosán en el material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, donde no se observó *leaching* del metal incluso después de 6 usos (ver Tabla 5.7).

Este efecto de aglomeración y *leaching* detectado con el reciclado de los catalizadores, puede ser responsable del decrecimiento de la actividad mostrada por éstos con el tiempo. De hecho tal como se observa en la figura 5.2, el catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, no sólo es el más activo inicialmente, sino que retiene esta elevada actividad después de sucesivos reusos (6 usos).

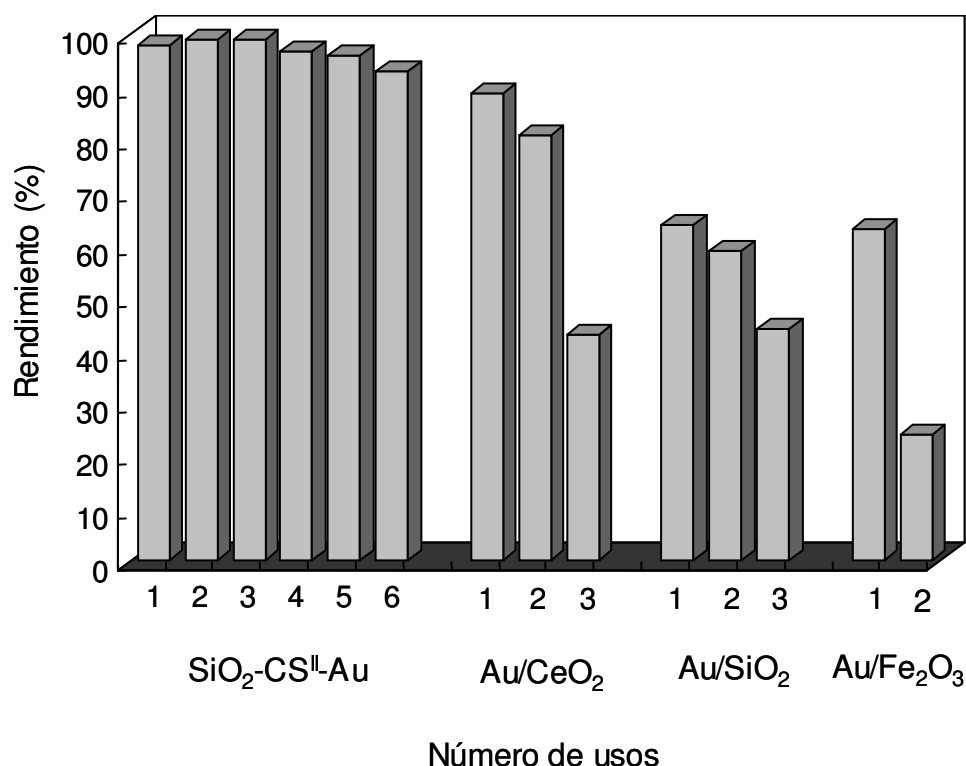


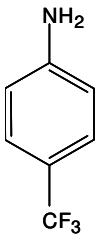
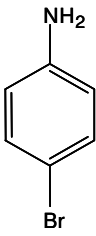
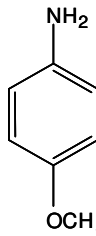
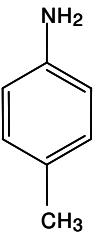
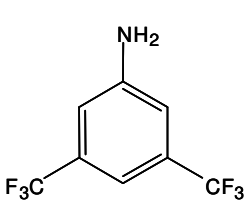
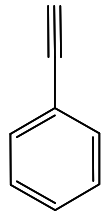
Figura 5. 2. Rendimientos comparativos de productos de hidroaminación con catalizadores $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, Au/CeO_2 , Au/SiO_2 y $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ después de sucesivos reusos.

Como consecuencia de esto, el catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ no solo es el más estable, activo y selectivo en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina, sino que con él se van a poder alcanzar elevados valores de *TON*. Efectivamente, el *TON* total calculado para este material en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina fue de 477, un valor comparable al valor de *TON* alcanzado por otros catalizadores de Au(I) en fase homogénea en esta misma reacción⁴.

Las interacciones soporte-metal detectadas y estudiadas por espectroscopia Raman, Infrarrojo, UV y RMN (tal como se han discutido en el capítulo 04), sugieren que las interacciones de grupos NH_2 y OH del quitosán con el metal, no solo conducen a una óptima dispersión del oro sobre el soporte biopolimérico, sino que seguramente contribuyen de forma eficaz a la estabilización de las partículas metálicas contra procesos de aglomeración y lixiviación del metal. Esta estabilización es superior en el quitosán que sobre otros soportes. Como consecuencia de ello, la actividad y el reciclado del catalizador es mucho mejor en este soporte que en el resto de óxidos inorgánicos empleados.

Finalmente, para conocer la verdadera aplicabilidad de este catalizador en la reacción de hidroaminación se llevó a cabo la reacción de 1-octino con diferentes anilinas sustituidas y de 1-fenilacetileno con anilina empleando $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ como catalizador (Tabla 5.8).

Tabla 5. 8. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación intermolecular catalizada por SiO₂-CS^{II}-Au

						
	A	B	C	D	E	F
	Aminas^[1]					
	Aminas^[1]	C (%)	R (%)	Imina:Cetona	TON	
1	A	72	70	62:38	58	
2	B	89	89	31:69	71	
3	C	81	63	64:36	65	
4	D	85	85	72:28	68	
5	E	55	43	33:67	44	
	Alquino^[2]					
	Alquino^[2]	C (%)	R (%)	Imina:Cetona	TON	
6	F	96	89	78:22	77	

[1] 1.25% mmoles de SiO₂-CS^{II}-Au, 1 mmol de 1-octino, 1mmol de amina, 30% mmoles de dodecano, tolueno, 373 K, 22 h.

[2] 1.25% mmoles de SiO₂-CS^{II}-Au, 1 mmol de 1-fenilacetileno, 1mmol de anilina, 30% mmoles de dodecano, tolueno, 373 K, 22 h.

En este caso, los mejores resultados se obtuvieron con el empleo de aminas aromáticas y alquinos terminales. En principio, se observaron pequeñas diferencias en la velocidad de hidroaminación de 1-octino con varias anilinas sustituidas, con grupo tales como -OCH₃, -Cl, -CH₃ y -CF₃; sugiriendo que probablemente estas aminas podían tener basicidades similares. Además la sustitución en el anillo aromático con diferentes grupos tampoco afectó a la regioselectividad de la reacción, dado que seguía formándose el producto Markonikov con total exclusividad en cualquier caso.

Cuando se emplearon bases más fuertes, tales como aminas alifáticas, no se observó producto de hidroaminación alguno. Este hecho, que ya había sido apuntado para otros complejos de Pd(II), ha sido atribuido a la elevada tendencia de las aminas alifáticas a formar complejos estables con centros metálicos electrofílicos.

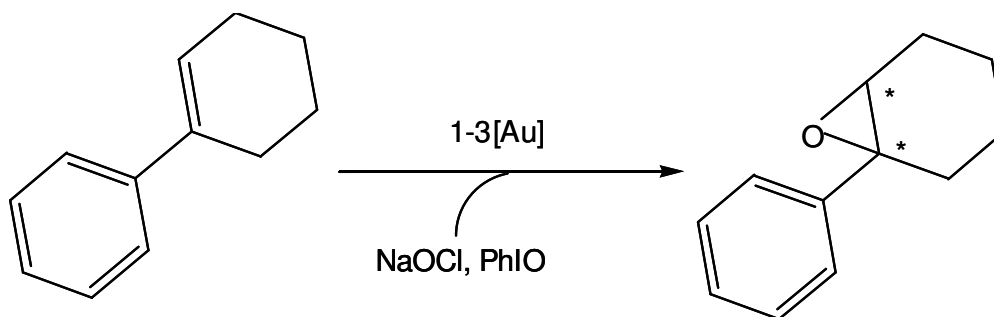
Esta observación experimental, lleva inevitablemente a la consideración de que cuando esta reacción tiene lugar con aminas, solo aquellos compuestos nitrogenados débilmente básicos serán capaces de reaccionar, posiblemente porque disminuya la competencia entre éstos y el alquino por el centro metálico.

La reacción de hidroaminación también funcionó de forma óptima con el alquino terminal, 1-fenilacetileno, donde la conversión alcanzada en este caso fue del 96% y el rendimiento del 89% (entrada 6, Tabla 5.8). Por otra parte, no se observó reacción entre anilina y distintos alquinos internos algo que probablemente podría atribuirse a impedimentos estéricos.

II. FORMACIÓN DE ENLACES C-O: EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS

A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA. EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR 1-3[Au]

La actividad catalítica de los sistemas 1-3[Au], se estudió en la reacción de epoxidación de varias olefinas proquirales empleando NaOCl y PhIO como oxidantes, tal y como se describe en la parte experimental de la tesis (IV-B, 03) (esquema 5.4).



Esquema 5.4. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por 1-3[Au] empleando NaOCl o PhIO como oxidantes.

En primer lugar se exploró la actividad catalítica de los sistemas 1-3[Au] en la epoxidación de 1-fenilciclohexeno con NaOCl acuoso (4% cloro activo) bajo atmósfera de aire. Los catalizadores 1-3[Au] fueron todos activos en la reacción de epoxidación, aunque las reacciones transcurrieron de forma muy lenta, ya que en todos los casos se necesitaron 64 horas para obtener conversiones superiores al 80% (entrada 1-3, Tabla 5.9).

Tabla 5. 9. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por 1-3 [Au] empleando NaOCl y PhIO como oxidantes.

	Catalizador	C (%)	Distribución de productos			TON	ee (%)
			Epóxido	Cetona	Otros		
1	1[Au] ^[1]	93	74	11	15	19	74
2	2[Au] ^[1]	82	77	5	18	16	60
3	3[Au] ^[1]	96	62	16	22	19	30
4	3[Au] ^[2]	51	63	13	24	10	24
5	3[Au] ^[3]	93	71	16	13	19	23
6	3[Au] ^[4]	7	66	5	29	2	23
7	3[Au] ^[5]	79	73	17	10	16	23
8	3[Au] ^[6]	58	62	25	3	12	10

[1] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.30 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 1 ml NaOCl (pH: 11.3), 1 ml diclorometano, 273 K, 64 h.

[2] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 0.50 mmol de PhIO, 1 ml diclorometano anhidro, N₂, temperatura ambiente, 16 h.

[3] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 0.50 mmol de PhIO, 1 ml diclorometano anhidro, FO₂ = 2.4 ml/min, temperatura ambiente, 16 h.

[4] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 0.50 mmol de PhIO, 1 ml diclorometano anhidro, N₂, temperatura ambiente, 4 h.

[5] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 0.50 mmol de PhIO, 1 ml diclorometano anhidro, FO₂ = 2.4 ml/min, temperatura ambiente, 4 h.

[6] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles dodecano, 0.14 mmol de PhIO, 1 ml diclorometano anhidro, FO₂ = 2.4 ml/min, temperatura ambiente, 6h.

En todos los casos se obtuvo el epóxido de forma mayoritaria, detectándose además una cetona α,β -insaturada, diversos alcoholes insaturados y trazas de productos clorados como productos secundarios (entradas 1-3, Tabla 5.9). Por otra parte, los valores de enantioselectividad fueron razonablemente buenos, especialmente con 1[Au] y 2[Au] ya que se obtuvieron valores de ee del del 74 y 60% respectivamente (entradas 1-2, Tabla 5.9).

La formación del epóxido fue confirmada mediante espectroscopia de RMN. De hecho el espectro de ^{13}C -RMN (en CDCl_3) de un crudo de reacción mostró las señales características del epóxido de 1-fenilciclohexeno tal como se muestra en la figura 5.3.

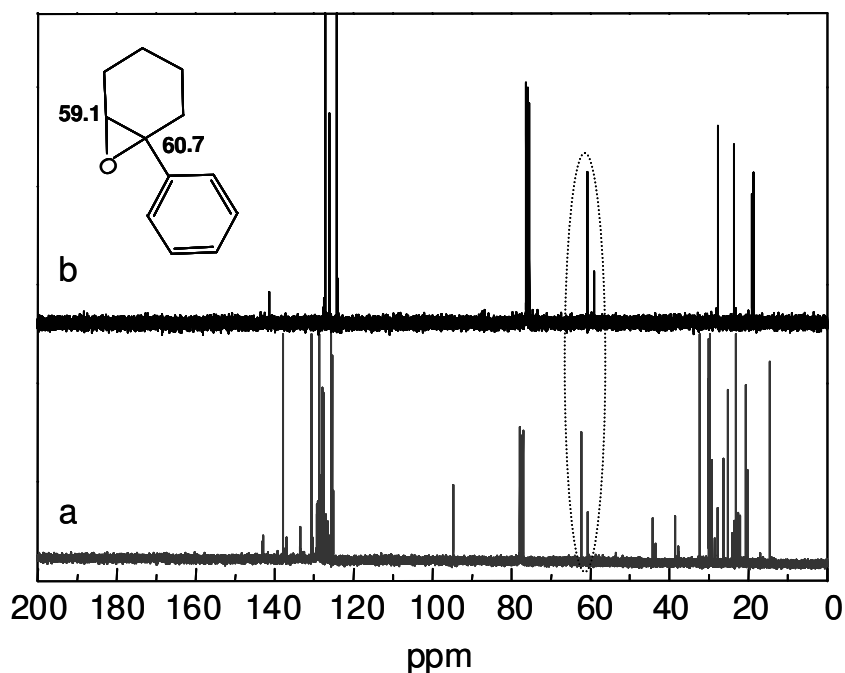


Figura 5. 3. Espectro ^{13}C -RMN (CDCl_3): a) crudo de reacción y b) epóxido aislado del 1-fenilciclohexeno.

Es importante remarcar que cuando la epoxidación de 1-fenilciclohexeno tenía lugar en un sistema orgánico monofásico, concretamente diclorometano, con el catalizador $3[\text{Au}]$ y PhIO como oxidante bajo atmósfera inerte, la epoxidación de la olefina no se completaba (51% de conversión después de 16h) y la selectividad hacia el epóxido era del 63% (entrada 4, Tabla 5.9).

Sin embargo cuando esta misma reacción se llevaba a cabo empleando un flujo de oxígeno (2.4 ml/min), la conversión del alqueno se completaba prácticamente en apenas 6h, mientras que la selectividad hacia el epóxido y la enantioselectividad se mantenían en valores similares a los obtenidos bajo atmósfera inerte (entrada 5, Tabla 5.9).

De hecho, cuando ambos experimentos se llevaban a cabo en paralelo, la olefina apenas se convertía después de 4 h de reacción (7%) con PhIO y ausencia de oxígeno molecular (entrada 6, Tabla 5.9); mientras que en presencia de oxígeno la olefina se convertía en un 79% y la selectividad hacia el epóxido se mantenía en un 73% (entrada 7, Tabla 5.9).

Además, cuando se empleaban cantidades subestequiométricas de PhIO (25% con respecto al alqueno), pero en presencia de O₂, el sustrato se convertía en un 58%, lo cual era realmente una cantidad superior a la esperada (entrada 8, Tabla 5.9).

Obviamente, el oxígeno podría ser atrapado por radicales libres, si estos se formaran eventualmente durante el transcurso de la reacción, aumentando de esta manera tanto la velocidad de reacción como la conversión de la olefina. Sin embargo, el hecho de que en presencia de oxígeno, la selectividad del epóxido no se viera afectada, tal como ocurre generalmente en los típicos procesos de oxidación en cadena, sugería que el oxígeno podía tener un papel más selectivo con estos catalizadores de oro.

Otros resultados obtenidos en la epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por 1-3[Au] con PhIO en combinación con O₂ (flujo: 2.4 ml/min) se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5. 10. Resultados obtenidos en la epoxidación de 1-fenilciclohexeno con PhIO y O₂ (flujo: 2.4 ml/min) catalizada por los sistemas 1-3[Au].

	Sistemas catalíticos	C (%)	Distribución de productos			TON	ee (%)
			Epóxido	Cetona	Otros		
1	1[Au]	92	70	11	19	18	12
2	2[Au]	95	76	12	12	19	18
3	3[Au] ^[2]	93	71	16	13	19	23
4	3[Au] ^[3]	79	73	17	10	16	23
5	3[Au] ^[4]	7	66	5	29	2	23
6	3[Au] ^[5]	58	62	25	3	12	10
7	3[Au] ^[6]	30	53	24	23	6	32
8	3[Au] ^[7]	91	67	10	23	18	18

[1] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles de dodecano, 0.50 mmoles de PhIO en diclorometano, temperatura ambiente, 8 h y O₂ (flujo: 2.4 ml/min)

[2] 6 h de reacción

[3] 4 h de reacción.

[4] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles de dodecano, 0.50 mmol de PhIO, diclorometano anhidro, temperatura ambiente, 4 h.

[5] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles de dodecano, 0.14 mmoles PhIO en diclorometano, temperatura ambiente, 6 h y O₂ (flujo: 2.4 ml/min).

[6] 5% mmoles del catalizador de Au(III), 0.30 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles de dodecano, una solución de NaOCl (pH: 11.3) y O₂ burbujeado (2.4 ml/min), diclorometano, 0 °C, 6 h.

[7] 5% mmoles del catalizador de 3[Au], 0.50 mmol de 1-fenilciclohexeno, 30% mmoles de dodecano, 0.50 mmoles de PhIO en diclorometano, temperatura ambiente, 6 h, P_{O₂}: 5 bares.

Por otra parte, cuando estas mismas reacciones se llevaban a cabo en un sistema cerrado, empleando una presión de oxígeno de 5 bares, los valores de conversión eran similares a los obtenidos a presión atmosférica pero con flujo de oxígeno; aunque, los valores de selectividad y enantioselectividad de epóxido descendían (entrada 8, Tabla 5.10); por ello los experimentos se siguieron realizando en las condiciones iniciales (FO₂ = 2.4 ml/min y presión atmosférica).

Para conocer la verdadera aplicabilidad de estos catalizadores de oro en reacciones de oxidación, se llevó a cabo la epoxidación de otros sustratos proquirales empleando 1-3[Au] como catalizadores. Los resultados se detallan en la Tabla 5. 11.

Tabla 5. 11. Resultados obtenidos en la epoxidación asimétrica de distintas olefinas con PhIO y O₂ (flujo: 2.4 ± 0.2 ml /min) catalizado por 1-3[Au].

	Olefina ^[1]	C (%)	Distribución de productos			TON	ee (%)
			Epóxido	Cetona	Otros		
1	A	78	58	--	42	16	8
2	B ^[2]	35	40	--	60	7	45
3	C	70	62	7	31	14	13
4	D	30	42	51	7	6	--
5	C ^[3]	73	67	6	27	15	17
6	C ^[4]	54	65	4	31	11	13

[1] 5% mmoles de 3[Au], 0.50 mmol de alqueno, 30% mmoles de dodecano, 0.50 mmoles de PhIO en diclorometano, temperatura ambiente, 6h y O₂ (flujo: 2.4 ml/min).

[2] 8h de reacción.

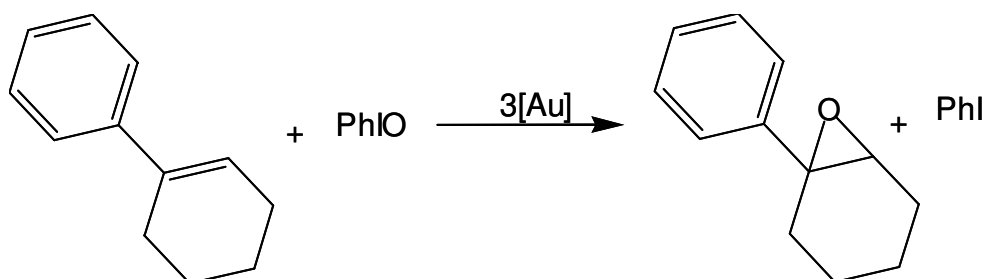
[3] 5% mmoles de 1[Au].

[4] 5% mmoles de 2[Au].

Los mejores resultados de conversión se obtuvieron en el caso de 1-metilciclohexeno y 1,2-dihidronaftaleno (entradas 1 y 3, Tabla 5.11) en los que el producto mayoritario en ambos casos fue el epóxido. En el caso del indeno y α -metilestireno, los valores de conversión obtenidos fueron inferiores (entrada 2 y 4, Tabla 5.11), disminuyendo además la selectividad a epóxido a expensas de la formación de distintos productos oxigenados y clorados.

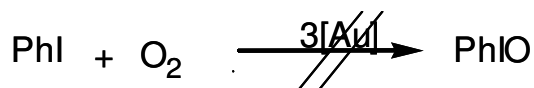
En general, con la serie de olefinas proquirales empleadas se obtuvieron modestos valores de *ee*, con la excepción del indeno con el que este valor alcanzó un valor del 45% (entrada 2, Tabla 5.11).

Así pues, con objeto de explicar la participación del oxígeno en el mecanismo de reacción, se planteó la posibilidad de que el oxígeno fuera responsable de la reoxidación de iodobenceno PhI (formado a partir de PhIO, una vez éste ha transferido el oxígeno) nuevamente a PhIO (esquema 5.5).



Esquema 5. 5. Formación de PhI en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno empleando PhIO como oxidante

Para comprobar esto, se trató de reoxidar iodobenceno con oxígeno en presencia de 3[Au], pero no se detectó la formación de PhIO; de manera que esta hipótesis tuvo que ser descartada.



Esquema 5. 6. Reoxidación inviable de PhI con oxígeno molecular en presencia del catalizador 3[Au].

Por otra parte, una vez comprobada la ausencia de una posible reacción de autooxidación por parte del alqueno en ausencia de $3[\text{Au}]$; se consideró la posibilidad de que el oxígeno fuera activado sobre el catalizador y de esta manera pudiera transformar la olefina en epóxido.

Para comprobar esta hipótesis se llevó a cabo la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno con PhIO en presencia de oxígeno marcado isotópicamente $^{18}\text{O}_2$ (enriquecido en un 98%), usando el catalizador $3[\text{Au}]$ y bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente ($F^{18}\text{O}_2 = 2.4\text{ml/min}$).

Tal como se esperaba y después de un 40% de conversión, el epóxido se obtuvo nuevamente como producto mayoritario, mostrando una incorporación de ^{18}O del 58%. Este resultado confirmó que el oxígeno que incorporaba el epóxido procedía tanto del oxidante PhIO como del oxígeno molecular.

De forma similar, también se observó una aceleración de la velocidad de reacción (aunque menos pronunciada que con PhIO) cuando se empleaba NaOCl como oxidante en presencia de $^{18}\text{O}_2$ ($F^{18}\text{O}_2 = 2.4\text{ml/min}$). En este caso se obtuvo nuevamente el epóxido como producto mayoritario, después de un 10% de conversión, mostrando una incorporación de ^{18}O del 33%.

Tal como se ha apuntado anteriormente, junto a la formación de epóxido también se detectó la formación de cetona y alcoholes α,β -insaturados como subproductos de reacción. Dado que la formación de estos productos puede ocurrir a través de un mecanismo radicalario, se llevó a cabo la epoxidación de 1-fenilciclohexeno con O_2 en presencia de $3[\text{Au}]$ como catalizador y en presencia del *trap* de radicales 2,6-di-tert-butil-p-cresol. La presencia de esta molécula inhibió la formación de estos subproductos, mientras que el rendimiento de epóxido apenas se vio afectado.

Cuando por el contrario, se incorporaba al medio de reacción el iniciador de radicales AIBN, 2,2-azobis(2-metilpropionitrilo), la selectividad a

epóxido disminuía hasta un valor del 31%, aumentando considerablemente la formación de productos asociados a un mecanismo radicalario. Igualmente, cuando la epoxidación de 1-fenilciclohexeno se llevaba a cabo en presencia de CCl_4 como disolvente se obtenía una mezcla compleja de productos clorados en detrimento del epóxido.

Resumiendo, estas observaciones experimentales prueban definitivamente la existencia de dos mecanismos de reacción distintos para la transferencia de oxígeno con el catalizador de Au(III):

A) Una ruta de oxidación alílica de tipo radicalario (como principal responsable de la formación de cetonas y alcoholes α,β -insaturados, etc...).

B) Una ruta más limpia y selectiva donde el metal mediaría de una manera concertada o no concertada en la transferencia de oxígeno desde el oxidante a la olefina. Además los experimentos de marcaje isotópico evidencian que una fracción de oxígeno del epóxido se incorpora a partir de oxidantes estequiométricos clásicos tales como PhIO y NaOCl ; mientras que el resto es incorporado a partir del O_2 molecular, activado a través del complejo de Au(III) durante el transcurso de la reacción.

Por otra parte, para elucidar el mecanismo de la reacción y el verdadero papel del Au(III) durante la reacción de epoxidación se consideraron dos potenciales caminos catalíticos para el oro:

1. Un ciclo redox que involucraría distintos estados de oxidación del oro (posiblemente Au(III)/Au(I)).
2. Un papel de Au(III) como ácido Lewis, en el que no existe variación del estado de oxidación.

Para analizar la primera posibilidad, (posible ciclo Au(III)/Au(I)) se llevaron a cabo experimentos espectroscópicos *in situ*, buscando las

posibles diferencias o similitudes entre espectros de UV-Vis de especies de Au(III) y Au(I) tras adicionar alqueno y oxidante a ambos sistemas, bajo las mismas condiciones experimentales.

Para ello, una solución de catalizador 3[Au] en diclorometano fue tratada con 1-fenilciclohexeno a temperatura ambiente, no observándose ningún cambio espectral por UV-Vis. Sin embargo, esta solución que era inicialmente amarilla, se tornó de color rojo-anaranjado intenso al añadir NaOCl, coincidiendo con la aparición de una nueva banda de absorción a 460 nm (Figura 5. 4).

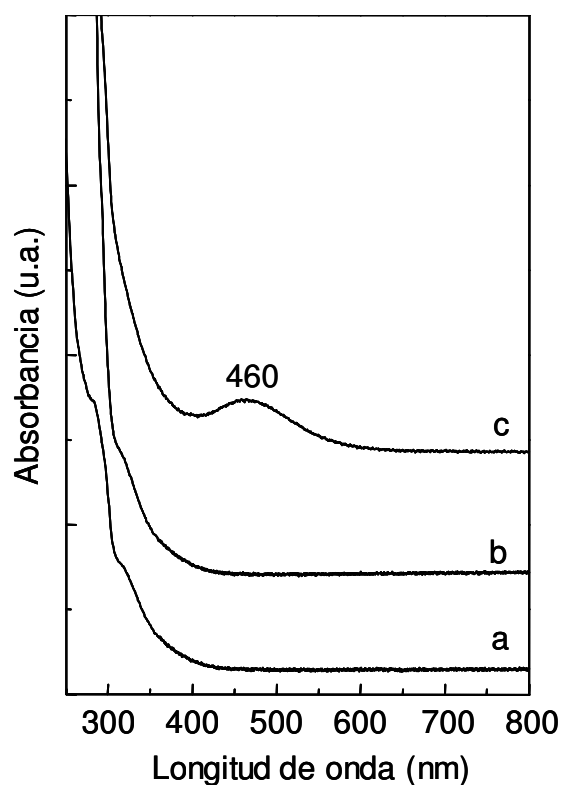


Figura 5. 4. Espectros UV-Visible de: a) 3[Au], b) 3[Au] + 1-fenilciclohexeno, c) 3[Au] + olefina + NaOCl.

Este compuesto (responsable de la banda a 460 nm) al que denominamos 3[Au-I] fue aislado, aunque no pudo ser definitivamente identificado.

A continuación se muestra el espectro Raman del compuesto aislado 3[Au-I], en el que puede observarse la existencia de bandas de vibración similares al complejo 3[Au] de partida (figura 5.5), indicando que el catalizador 3[Au] mantiene básicamente su integridad estructural bajo estas condiciones de reacción fuertemente oxidantes.

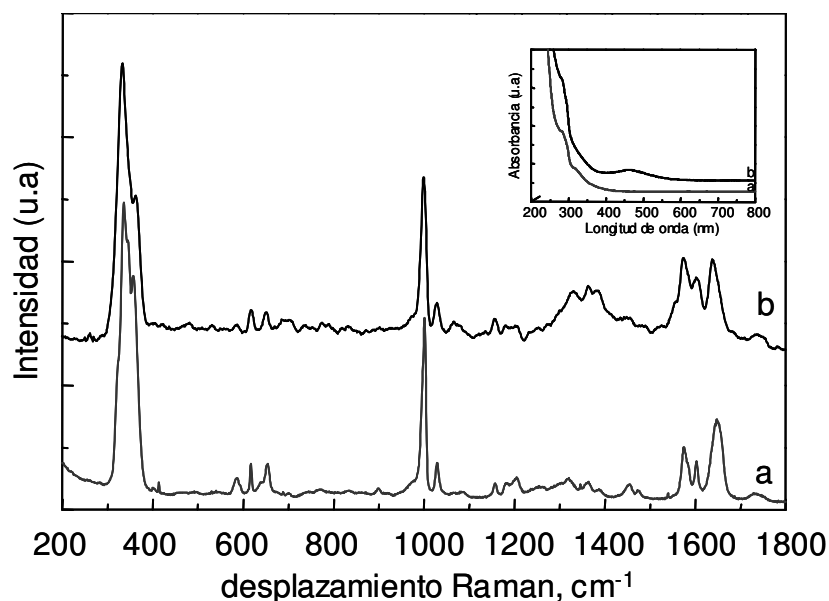


Figura 5. 5. Espectros Raman de a) 3[Au] y b) 3[Au-I]. En la parte superior, espectro UV-Visible de: a) especie 3[Au] y b) 3[Au-I].

Por último, a través de pruebas electroquímicas sí se pudo conocer que 3[Au-I] era un compuesto de oro trivalente⁵.

Continuando con este experimento mecanístico, cuando a una solución conteniendo cantidades equimolares de una sal de Au(I) (en forma de AuCl) y ligando [4(R)-fenil-2-oxazolidin-2-il], se adicionaba 1-fenilciclohexeno y NaOCl, se obtenía el mismo espectro de UV-Vis que en el caso anterior; es decir se obtenía la especie 3[Au-I] con la característica banda espectral a 460 nm (figura 5.6).

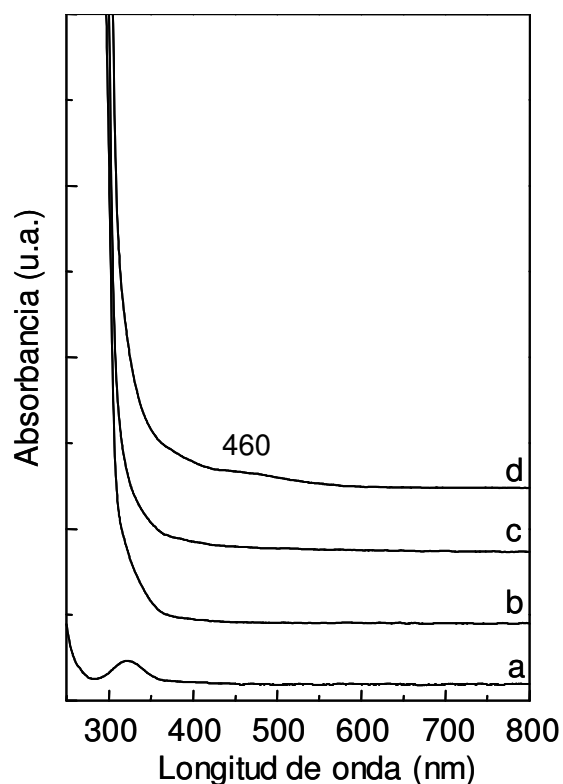


Figura 5. 6. Espectros UV-Visible de: a) AuCl, b) AuCl + ligando 3, c) AuCl + ligando 3 + olefina y d) AuCl + ligando 3 + olefina + NaOCl.

La aparición de esta especie común, partiendo indistintamente del estado de oxidación +1 y +3, sugería claramente que bajo estas condiciones experimentales podía tener lugar una transformación cíclica entre Au(I)/Au(III).

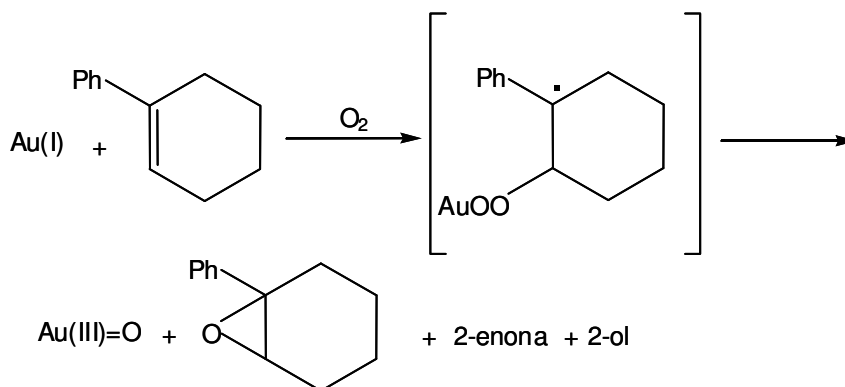
Por otra parte, para saber si la especie $3[\text{Au-I}]$ era la especie activa en la epoxidación, se mezclaron cantidades estequiométricas de 1-fenilciclohexeno y $3[\text{Au-I}]$ en una solución de diclorometano a 0 °C bajo atmósfera inerte. Se comprobó que el color rojo-anaranjado inicial de esta solución iba perdiendo intensidad con el tiempo y al mismo tiempo se detectaba la formación de epóxido y cetona α,β -insaturada en una proporción 7:3 respectivamente por cromatografía gaseosa.

De forma comparativa, se mezclaron cantidades equimolares de 1-fenilciclohexeno y 3[Au-I] en una solución de diclorometano a 0 °C, pero esta vez en presencia de flujo de O₂ (2.4 ml/min).

En este caso se detectó la formación de epóxido, cetona α,β-insaturada y otros productos oxigenados con una relación 4:3:3 respectivamente. Dado que la selectividad hacia la obtención de epóxido disminuía al incorporar oxígeno en la reacción, se pudo concluir que a pesar de que 3[Au-I] podía ser un oxidante activo en la epoxidación del alqueno; esta especie no era el intermedio clave que activaba el oxígeno de forma selectiva para la obtención de epóxidos, ya que la proporción de epóxido debería haber aumentado con respecto al experimento llevado a cabo en atmósfera inerte.

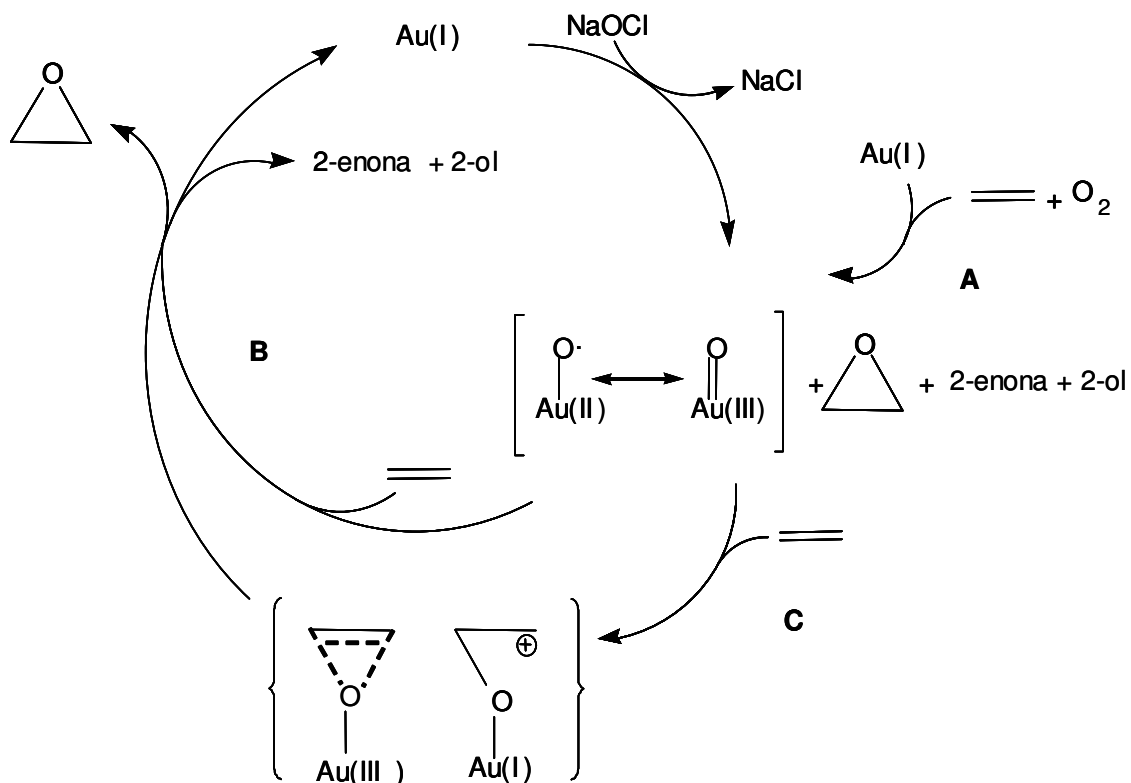
Así pues, teniendo en cuenta que 1) determinadas sales de Au(I) activan directamente el oxígeno molecular transformando determinadas olefinas en epóxidos (junto con una serie de productos típicos de oxidación alílica); y por otro lado que 2) la formación de productos tales como epóxido, alcohol y cetona es típica de oxidaciones de hidrocarburos con t-BuOOH y diferentes alquilhidroperóxidos catalizadas por determinados metales⁶; esto nos llevó a proponer un mecanismo para la formación de epóxido a partir de Au(I) y O₂.

Este mecanismo implicaba la formación de un aducto peroxídico [Au-OO⁻] a partir de Au(I) y oxígeno molecular, que conduciría a la formación de un derivado Au(III)=O, junto con el epóxido y otros productos secundarios tal como se representa en el esquema 5.7.



Esquema 5. 7. Posible mecanismo para la epoxidación de olefinas catalizada por 1-3[Au] y NaOCl como oxidante, en presencia de aire (ruta A, esquema 5.8).

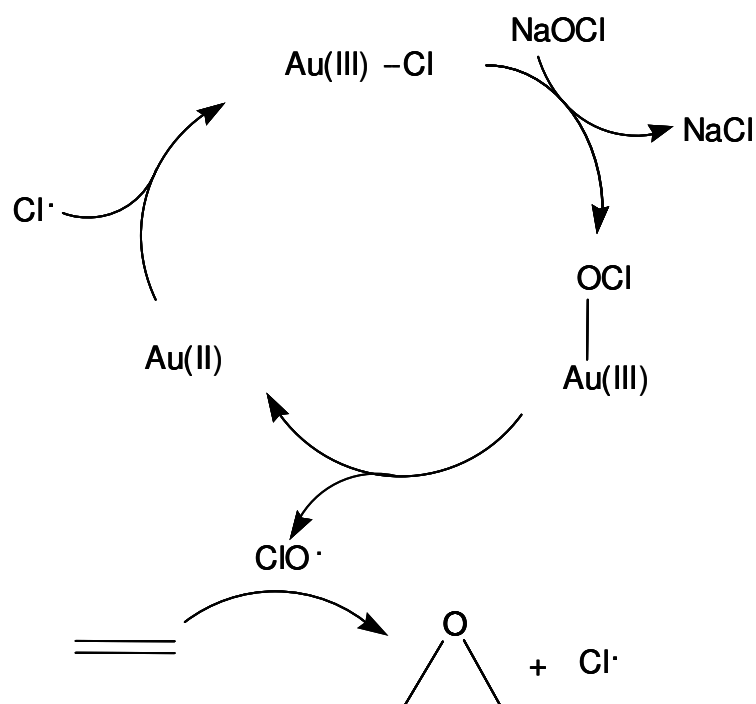
Este oxo complejo Au(III)=O , que ha sido propuesto como intermedio reactivo en la oxidación de alcanos con Au(III) , podría proporcionar altos rendimientos de epóxido, preferiblemente de forma concertada o por pasos, a través de un mecanismo análogo al de otros complejos oxometálicos. Además este mecanismo podría coexistir con otras rutas de epoxidación que explicarían el papel combinado de oxidantes clásicos como el NaOCl y PhIO y oxígeno en reacciones catalizadas por complejos de Au(III) (rutas B-C, esquema 5.8).



Esquema 5. 8. Posibles caminos de reacción para la epoxidación de olefinas catalizada por 1-3[Au] con NaOCl en combinación con oxígeno.

De hecho, en clara competencia con este mecanismo propuesto en el esquema 5.7 (ruta A, esquema 5.8), es posible que exista otro mecanismo menos selectivo que involucre la formación de un radical isoelectrónico, $\text{Au(II)}-\text{O}\cdot$ (ruta B, esquema 5.8). Este intermedio podría explicar la formación de productos de oxidación alílica por medio de la abstracción del hidrógeno y epoxidación. Dado que en este caso la oxidación transcurre a través de intermedios de carácter radicalario, esto explicaría que el rendimiento de productos que provienen de esta ruta disminuya con el empleo de *traps* de radicales.

Por otra parte, acoplado a este mecanismo radicalario, es probable que el catalizador 3[Au] pueda intercambiar Cl^- por ClO^- , dando lugar a la formación de Au(III)OCl como queda reflejado en el siguiente esquema.



Esquema 5. 9. Posible mecanismo para la generación de la especie oxidante ClO·.

La ruptura homolítica del enlace Au(III)-OCl, podría conducir a la formación del radical ClO· (especie muy activa en la epoxidación y cloración) que explicaría fácilmente la formación de productos clorados detectados como subproductos de reacción en los experimentos.

Alternativamente, la posible formación de Au(III)-O· a través de la ruptura homolítica del enlace Au(III)O-Cl, podría ser responsable tanto de la abstracción del átomo de hidrógeno como de la epoxidación⁷ (esquema 5.9).

Obviamente, los esquemas propuestos representan algunos de los posibles mecanismos de reacción competitivos en las epoxidaciones catalizadas por Au(III). De hecho, se necesita otro intermedio coordinado con oxígeno que explique por qué la conversión de alqueno es tan

elevada y la reacción tan rápida en presencia de oxígeno molecular, mientras la selectividad a epóxido prácticamente no se ve afectada.

Resumiendo, puede decirse que teniendo en cuenta que el epóxido es el producto principal de la reacción y éste no es un producto típico de una reacción radicalaria, es razonable asumir que las oxidaciones catalizadas por Au no parece que tengan lugar únicamente a partir de un mecanismo radicalario, sino que otras especies oxometálicas (o peroxometálicas) podrían estar implicadas simultáneamente en una transferencia de oxígeno más selectiva al alqueno.

B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR SiO₂-CS-Au

Inicialmente, se emplearon dos materiales híbridos, con distinta proporción biopolímero:sílice, SiO₂-CS^I-Au (1:2.5) y SiO₂-CS^{II}-Au (1:4.5), como catalizadores en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno. El contenido en oro de ambos materiales fue del 4.8 (SiO₂-CS^I-Au) y 4.7% (SiO₂-CS^{II}-Au) respectivamente.

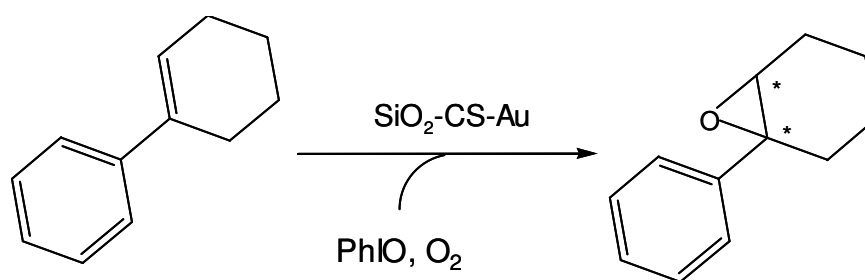
Es necesario tener en cuenta que para la preparación de estos materiales, se empleó un tiempo de calentamiento de 2h (ver sección II-B, 03). A estos tiempos cortos de reacción, la formación de nanopartículas no se evidencia por espectroscopia de UV-Vis; ya que la formación de nanopartículas comienza a detectarse a partir de las 8 h, tal como se apunta en la sección experimental (II-B-1).

En primer lugar, la epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por SiO₂-CS^I-Au, se llevó a cabo empleando una combinación de NaOCl (pH: 11.3) y oxígeno como oxidante. En estas condiciones tuvo lugar la descomposición del catalizador, lo que condujo a la lixiviación del metal.

De hecho, cuando el catalizador era recuperado del medio de reacción y se analizaba su contenido en orgánico, se observaba una considerable disminución en el porcentaje de C, H y N (%C: 6.84, N: 0.93 H: 1.02) con respecto a la muestra original (Tabla 3.1).

En este sentido, se ha descrito en la literatura que NaOCl puede oxidar al quitosán de forma selectiva o no específica, en presencia o ausencia de TEMPO y NaBr respectivamente⁵. Además, también es conocido que la oxidación de polisacáridos y derivados está muy influenciada por el pH. Por ejemplo, se ha comprobado que la oxidación de D-glucosa catalizada por Au/C sólo es viable a pH < 11, debido a que a valores superiores de pH tiene lugar la descomposición del sustrato⁶.

Por el contrario, cuando la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au, se llevaba a cabo empleando una combinación de PhIO y O₂ (flujo: 2.4 ml/min), tal como se describe en la parte experimental, se obtenía el epóxido como producto mayoritario (esquema 5.8).



Esquema 5. 10. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au, en presencia de PhIO y O₂ (Flujo: 2.4 ml/min).

En la figura 5.7, se representa la evolución de la conversión de olefina en función del tiempo con ambos materiales. Tal como puede

observarse en la figura, el 1-fenilciclohexeno se convirtió cuantitativamente en tan solo 6 h con un 5% mol Au, independientemente de la proporción de biopolímero presente en el material.

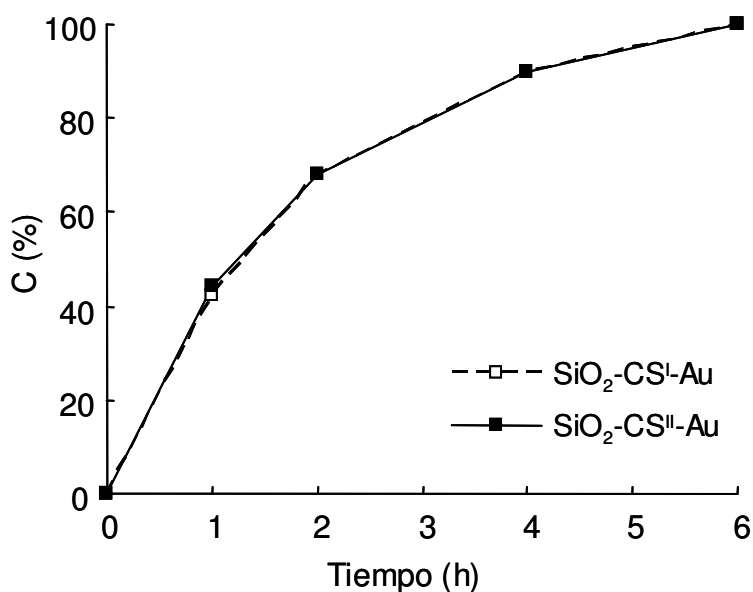


Figura 5. 7. Representación de la curva de conversión frente a tiempo en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno con PhIO y O₂ (FO₂: 2.4 ml/min), catalizada por los materiales SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au.

También los valores de selectividad a epóxido fueron similares en ambos casos después de 6 h de reacción. De hecho, con el catalizador SiO₂-CS^I-Au este valor fue del 73% y con SiO₂-CS^{II}-Au fue del 75% (figura 5.8).

En cambio, los valores de enantioselectividad fueron ligeramente superiores con el catalizador SiO₂-CS^I-Au (figura 5.8). Esta tendencia puede deberse a que este material posee un mayor contenido en quitosán y por tanto una mayor proporción de centros asimétricos que el material SiO₂-CS^{II}-Au.

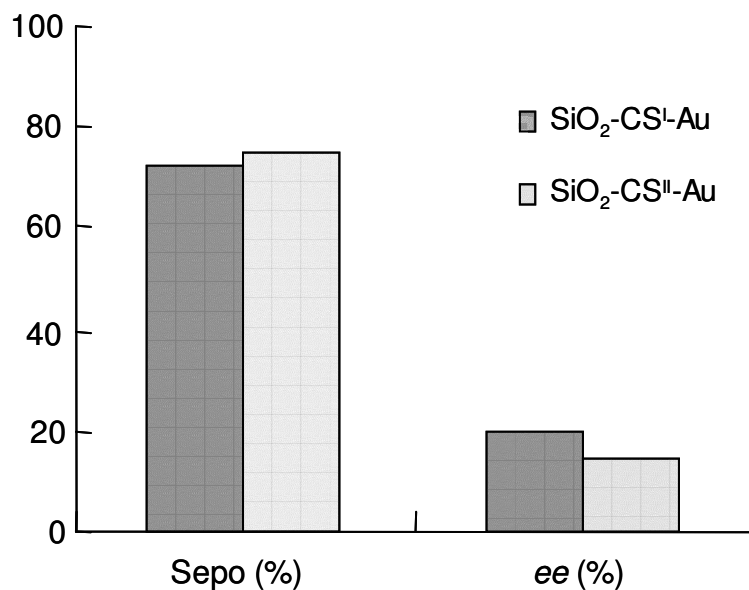
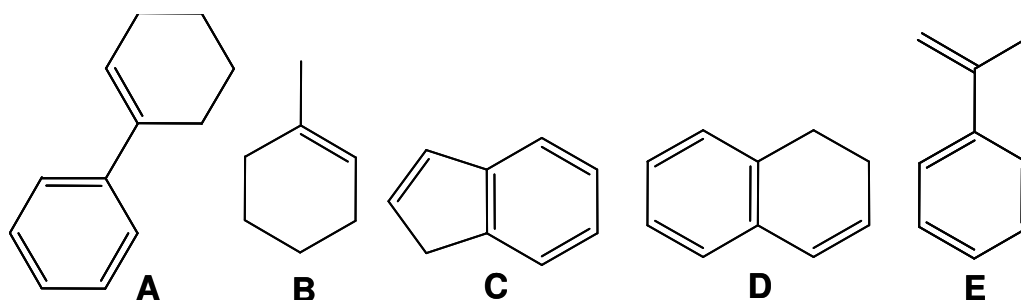


Figura 5. 8. Valores de selectividad a epóxido y ee obtenidos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclo-hexeno, a una C= 100%, con los catalizadores SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au en presencia de PhIO y O₂ (F_{O₂}: 2.4 ml/min).

En la Tabla 5.13 se recogen los datos de actividad, selectividad y enantioselectividad anteriormente comentados en la epoxidación de 1-fenilciclohexeno. Además se incluyen los resultados obtenidos al epoxidar los alquenos indeno, 1,2-dihidronaftaleno, 1-metilciclohexeno y α -metilestireno con SiO₂-CS^I-Au.

Tabla 5. 12. Epoxidación asimétrica de alquenos con PhIO y O₂ (FO₂: 2.4 ± 0.2 ml/min) catalizada por los materiales SiO₂-CS^I-Au y SiO₂-CS^{II}-Au.



	Olefina ^[1]	C (%)	Distribución de productos			TON	ee (%)
			Epóxido	Cetona	Otros		
1	A	100	73	13	14	20	20
2	A ^[2]	100	75	12	13	20	14
3	A ^[3]	100	71	15	14	149	13
4	B	83	60	--	40	16	2
5	C ^[4]	48	65	--	35	7	32
6	D	82	62	--	38	14	14
7	E	45	53	42	5	6	--

[1] 5% mmoles de SiO₂-CS^I-Au, 0.50 mmol de alqueno, 30% mmoles de dodecano, 0.50 mmoles de PhIO, diclorometano, temperatura ambiente, 6h y O₂ (flujo: 2.4 ml/min).

[2] 5 % mmoles de SiO₂-CS^{II}-Au.

[3] 0.67% mmoles de SiO₂-CS^I-Au

[4] 8 h de reacción.

Hay que destacar que en todos los casos el producto mayoritario fue claramente el epóxido, aunque los máximos valores de selectividad hacia este producto se obtuvieron con 1-fenilciclohexeno como sustrato (entradas 1-3, Tabla 5.12). Las conversiones más elevadas se obtuvieron con los alquenos 1-fenilciclohexeno, 1-metilciclohexeno y 1,2-dihidronaftaleno (entradas 1-4 y 6 en Tabla 5.12).

En cualquier caso, es necesario remarcar que los valores de enantioselectividad obtenidos con estos catalizadores heterogéneos

fueron comparativamente inferiores a los obtenidos en fase homogénea con los catalizadores 1-3[Au].

Por otra parte, para comprobar si otras especies distintas de Au(III) y supuestamente presentes también en estos materiales híbridos (Au^+ o Au^0) podían ser activas en esta reacción, se llevaron a cabo distintas reacciones control con AuCl, y Au(0) coloidal, tal y como se describe en la parte experimental de esta memoria. En cualquier caso, el epóxido se obtuvo como producto mayoritario de reacción.

Efectivamente, cuando se empleó la sal de AuCl como catalizador, la conversión después de 6 h fue del 79% y la selectividad a epóxido del 64%. Con Au(0) coloidal y después de 6 h de reacción, la olefina era convertida en un 85% con una selectividad a epóxido del 62%.

A pesar de que la naturaleza de las especies de Au presentes en AuCl y Au(0) no es comparable con estas mismas formas reducidas del metal en el material híbrido, si puede afirmarse que ambos estados de oxidación pueden ser activos en las condiciones de reacción empleadas en este proceso.

Por último, el catalizador heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-CS}^1\text{-Au}$ fue recuperado por filtración, lavado con diclorometano y secado a continuación con objeto de ser empleado en subsecuentes reusos.

Su actividad se estudió nuevamente en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno, comprobándose que esta actividad apenas descendía con el reciclado del catalizador. De hecho, el valor de conversión después de 6 h de reacción todavía alcanzaba un valor del 93% después de 4 usos (Figura 5.9).

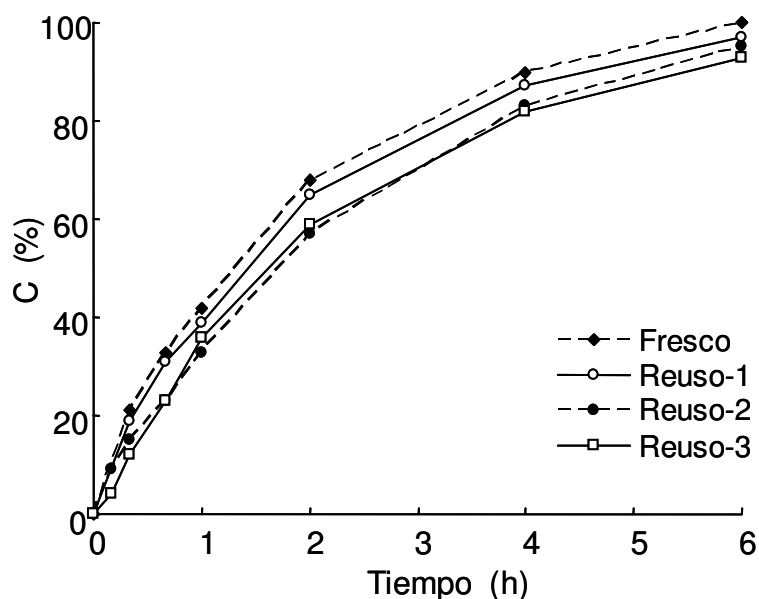


Figura 5. 9. Conversión de 1-fenilciclohexeno frente a tiempo de reacción en distintos usos catalíticos del catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ con PhIO/O_2 como oxidante.

Tampoco la selectividad a epóxido descendía de forma significativa, ya que después de cuatro usos, la selectividad se mantenía alrededor los valores iniciales (72%). Lo mismo puede decirse de la enantioselectividad, ya que el *ee* se mantenía invariable alrededor del 20% después de cuatro usos (figura 5.10).

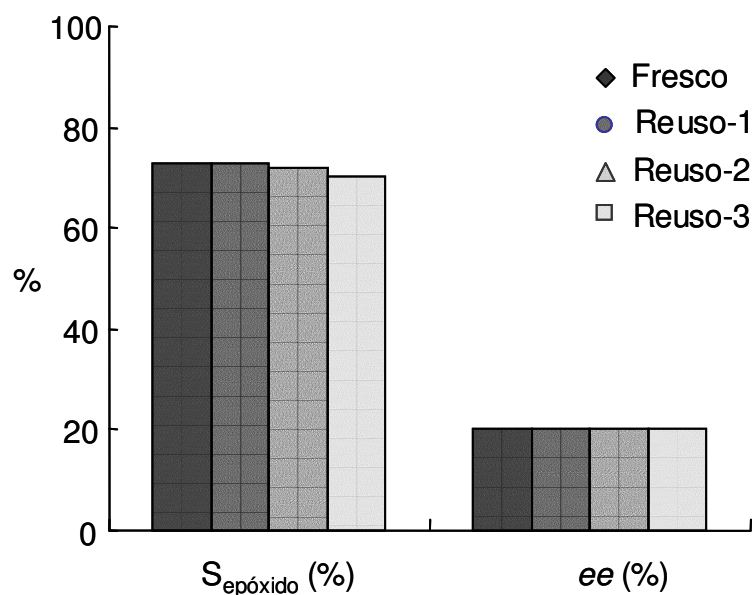


Figura 5. 10. Selectividad y ee obtenidos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno para los distintos usos del catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^1\text{-Au}$.

El catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^1\text{-Au}$ reusado, fue recuperado por filtración, lavado y secado para ser de nuevo caracterizado, con objeto de comprobar posibles cambios en su estructura y composición química con el uso.

En principio, la técnica de absorción atómica, mostró que durante el proceso catalítico no había tenido lugar la lixiviación del metal, pues la cantidad de oro presente en el sólido era la misma antes y después de los distintos usos: 0.264 mmol Au/g.

Por otra parte, el espectro UV-Vis (RD) mostró la aparición de la típica banda alrededor de 550 nm, atribuible a los plasmones de oro y por tanto característica de la presencia de nanopartículas metálicas⁷. La aparición de esta banda fué acompañada de un cambio muy llamativo de color. De hecho, el material, que era inicialmente amarillo, adquirió un color lila después de 4 usos. Este hecho puso de manifiesto que tenía lugar la

formación de nanopartículas metálicas durante el transcurso de la reacción.

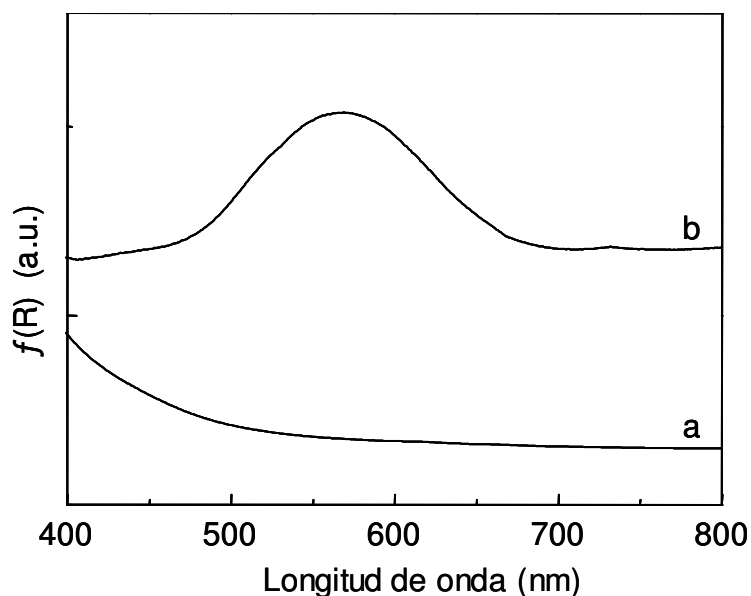


Figura 5. 11. Espectro de UV-Visible (RD) de: a) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ de partida y b) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ tras cuatro usos.

En la figura 5.12, se muestra también el espectro Raman ampliado ($200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) del material heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ después de ser utilizado cuatro veces consecutivas como catalizador. Tal como se aprecia en la figura, el espectro Raman del material reusado presenta una gran similitud con el obtenido en la síntesis del material con nanopartículas de oro tras 8 h a reflujo de etanol.

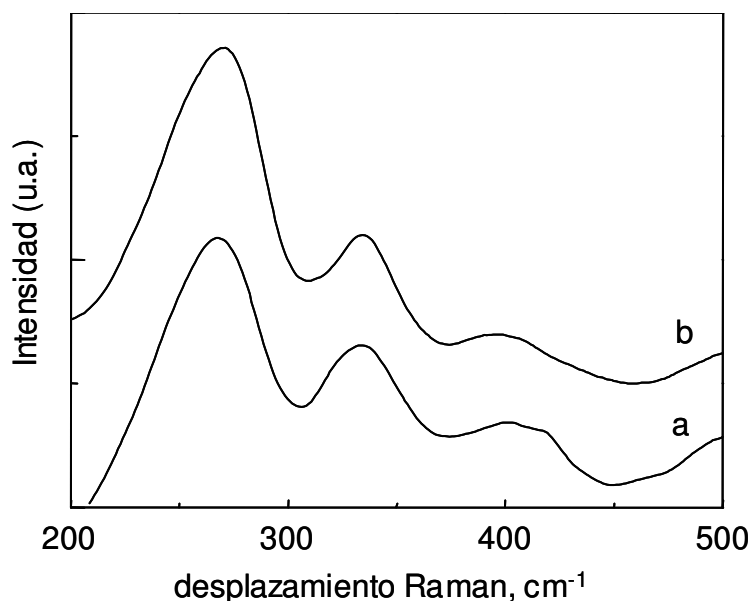


Figura 5. 12. Espectros Raman de a) la especie $\text{SiO}_2\text{-CS}^1\text{-Au}$ tras cuatro usos en la reacción de epoxidación de 1-fenil-ciclohexeno y b) material $\text{SiO}_2\text{-CS}^1\text{-Au}$ obtenido después de 8 h de calentamiento a reflujo de etanol.

De hecho, en ambos espectros aparecen tres bandas muy características a 265, 332 y 401 cm^{-1} . Las bandas situadas a 332 y 401 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones Au(I)-Cl y Au-O o Au-N respectivamente. La banda a 265 cm^{-1} proviene de un efecto de dispersión Raman el conocido como *surface enhanced Raman scattering effect* relacionado con la presencia de especies Au-Cl^- (ver discusión en II-B, 04).

Por último, el tamaño medio de partícula del material reusado se midió por microscopia electrónica de transmisión TEM (figura 5.13). El histograma de tamaños también se incluye en la misma figura y tal como puede observarse la mayor parte de las nanopartículas presentan un tamaño promedio comprendido entre 2.5-5.5 nm.

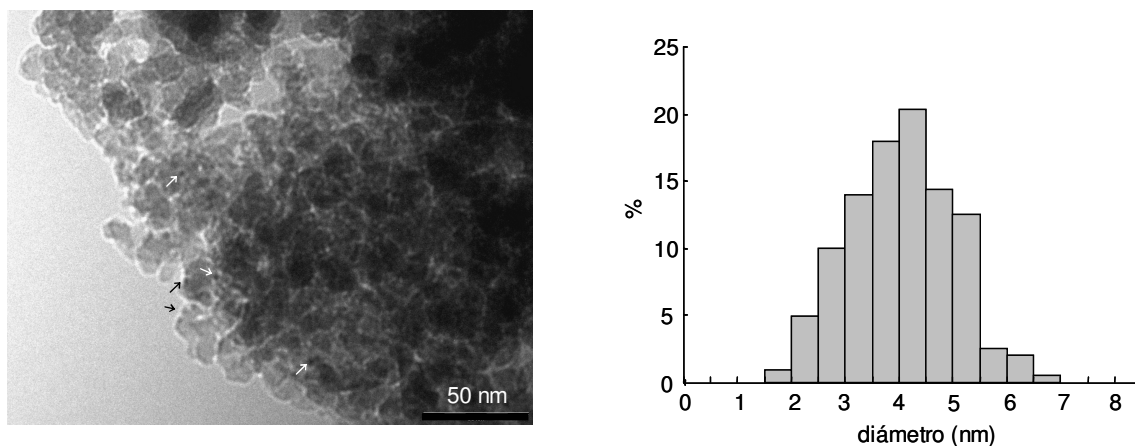


Figura 5. 13. Imagen TEM seleccionada de la muestra SiO₂-CSI-Au tras 4 usos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno. Derecha: Histograma de tamaños.

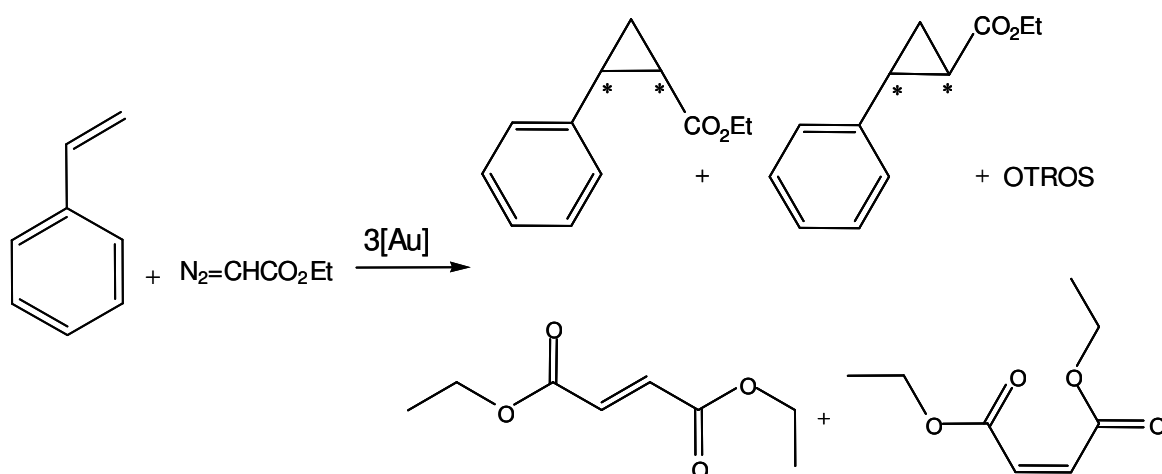
Este resultado claramente indica que las nanopartículas de oro apenas aglomeran durante la reacción, quedando bien patente el papel estabilizador de nanopartículas de oro que tiene el quitosán.

III. FORMACIÓN DE ENLACES C-C: CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS

A. CATÁLISIS HOMOGÉNEA: CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR 1-3[Au]

La reacción de ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo (EDA), se llevó a cabo empleando un exceso de olefina en dicloroetano, 1 mmol de EDA (a partir de una disolución 1M en dicloroetano) y catalizador 3[Au], tal y como se describe en el procedimiento experimental (sección IV-C, 03).

Después de 24 h de reacción, el diazocompuesto, EDA, se había convertido cuantitativamente y el rendimiento en productos de ciclopropanación era del 64%. En el siguiente esquema, se muestran los productos de reacción detectados por cromatografía gaseosa:



Esquema 5. 11. Productos de reacción detectados en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA.

Tal como se muestra en el esquema anterior, junto con los productos de ciclopropanación deseados, se formaron maleato y fumarato de dietilo como productos secundarios, ambos con una selectividad del 2 y 4% respectivamente (entrada 3, Tabla 5.13). Los ésteres maleato y fumarato de etilo son productos de dimerización del diazocompuesto EDA¹⁰; tal como mostró una reacción control que se llevó a cabo únicamente con EDA y catalizador 3[Au] (entrada 2, Tabla 5.13).

Tabla 5. 13. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de estireno y EDA catalizada por 1-3[Au]^[1].

Cat.	C(%)	R(%)	Distribución de productos (%)					Cis ee(%)	Trans ee(%)	
			S _{cis}	S _{trans}	S _{mal dietilo}	S _{fum dietilo}	S _{ada} ^[2]			
1	-- ^[3]	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	3[Au] ^[4]	10	-	-	40	60	-	-	-	
3	3[Au] ^[5]	100	66	24	40	2	4	30	14	20
4	3[Au] ^[6]	84	65	31	46	0	0	23	20	10
5	1[Au]	92	70	29	48	1	2	20	19	17
6	2[Au]	81	59	27	46	2	3	22	17	18
7	3[Au]	94	70	27	47	1	2	23	19	17
8	3[Au] ^[7]	59	44	27	48	2	3	20	18	19
9	3[Au] ^[8]	94	56	27	33	1	4	35	8	12

[1] 5 mmoles de estireno, 1 mmol de EDA (1ml, 1M, 2 h de adición), 0.085 mmoles de dodecano, 0.05 mmoles de catalizador de Au, 1 ml de dicloroetano, r.t.

[2] ada: productos de adición al anillo aromático

[3] sin catalizador

[4] 1 mmoles de EDA, 0.085 mmoles de dodecano, 0.05 mmoles del complejo 3[Au], 1 ml de dicloroetano, r.t., el rendimiento está referido a fumarato y maleato de dietilo.

[5] adición directa de EDA, (1 ml, 1 M)

[6] 8 h de adición del diazocompuesto (1ml, 1M)

[7] temperatura de reacción 273 K

[8] sin disolvente, EDA (1mmol) adición directa, 2h

Mediante una serie de experimentos preliminares, se comprobó que la formación de ambos ésteres, fumarato y maleato de etilo se reducía considerablemente cuando el reactivo EDA era adicionado lentamente al medio de reacción. De hecho, la mayoría de los procedimientos experimentales descritos en la literatura recomiendan que la incorporación de este sustrato se haga empleando largos tiempos de adición⁹. En nuestro caso, las mejores conversiones y rendimientos de ciclopropanos se obtenían cuando se empleaban 2h en adicionar el diazocompuesto EDA (entrada 7, Tabla 5.13). En este caso la conversión de EDA alcanzaba un valor del 94% y el rendimiento de ciclopropanocarboxilatos era del 70%.

Además de estos productos anteriormente mencionados, se formaron otros tres productos de igual masa molecular que los productos de ciclopropanación (190 uma) presentes con una selectividad del 23% (entrada 7, Tabla 5.13). Estos productos derivan de la inserción en las posiciones *o*-, *m*- y *p*- del anillo aromático del grupo :CHCO₂Et y tienen la estructura molecular que se muestra en la figura 5.14.

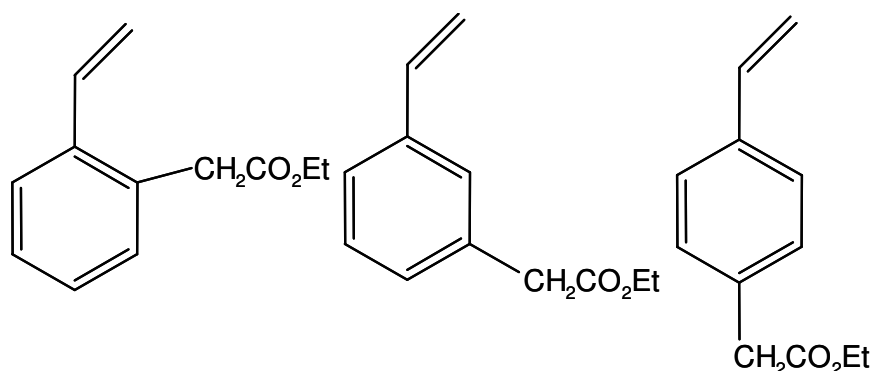


Figura 5. 14. Otros productos secundarios formados en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA catalizada por 3[Au].

Por otra parte, al obtener la representación gráfica de la evolución de la conversión y rendimiento frente al tiempo, se observó como la formación de productos secundarios de adición y dimerización tenía lugar a partir de tiempos cortos de reacción.

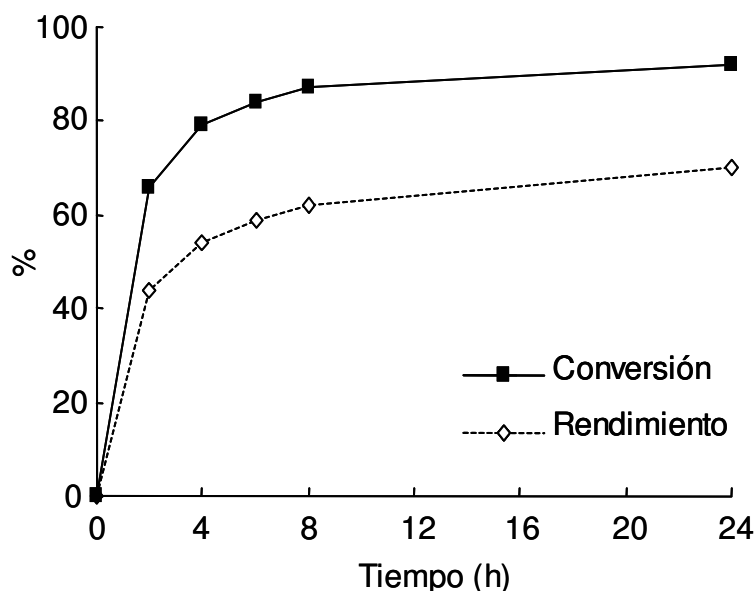


Figura 5. 15. Representación gráfica de la conversión y rendimiento de ciclopropanos frente al tiempo en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA. Condiciones de reacción: 5 mmol de estireno, 1 mmol de EDA (1 ml, 1M, 2 h de adición), 5% mmol $3[Au]$, temperatura ambiente, N_2 .

Por último es necesario remarcar que la enantioselectividad del proceso fue extraordinariamente baja ya que se obtuvieron valores de *ee* del 19% y 17% para los isómeros *cis* y *trans* del ciclopropanocarboxilato respectivamente (entrada 7, Tabla 5.13).

Este hecho es llamativo, si se tiene en cuenta que los ligandos *box* y *pybox* (basados en estructura de tipo bis-oxazolona), son capaces de inducir los mejores valores de enantioselectividad en este tipo de reacciones con otros metales, tal como se ha descrito en la literatura.

Sin embargo, este hecho puede justificarse en este caso si se tiene en cuenta que estos ligandos no son estables en las condiciones de

preparación de 1-3[Au] y pierden fácilmente su rigidez y la simetría C₂ a través de la apertura de uno o ambos anillos de oxazolina (ver detalles de preparación en II-A, 03 y caracterización en I-(A-C),04).

De forma similar, también se estudió la actividad de los catalizadores 1[Au] y 2[Au] en esta misma reacción.

En el caso del complejo 1[Au] y después de 24h de reacción, se observó que el diazocompuesto EDA se había convertido en un 92%. Al igual que en el caso anterior, también se detectaron productos derivados del ataque en o-, m- y p- del anillo aromático de la molécula de estireno con una selectividad del 20%, obteniendo un rendimiento final de productos de ciclopropanación del 70% (entrada 5, Tabla 5.13). El valor de ee obtenido para los isómeros cis y trans fue del 19 y 17% respectivamente.

Con el complejo 2[Au] y después de 24h de reacción, el valor de conversión de EDA fue del 81% y el rendimiento de productos de ciclopropanación del 59%, (entrada 6, Tabla 5.13). Los productos de adición al anillo aromático se obtuvieron con una selectividad del 22%. La selectividad a fumarato y maleato de dietilo, fue del 3 y 2% respectivamente.

Los valores de ee obtenidos fueron similares a los obtenidos con los anteriores catalizadores (17 y 18% para los isómeros *cis* y *trans* del ciclopropanocarboxilato respectivamente).

Por otra parte, en un intento de aumentar la selectividad y enantioselectividad de la reacción, se llevó a cabo la reacción a 0 °C en presencia de 3[Au]. En este caso, la selectividad de los ciclopropanos apenas se vio afectada y en su lugar, la actividad descendió claramente tal como era previsible, ya que después de 24 h la conversión de EDA era todavía del 59% (entrada 9, Tabla 5.13). Como consecuencia de ello, el rendimiento de la reacción disminuía hasta alcanzar un valor del 45%.

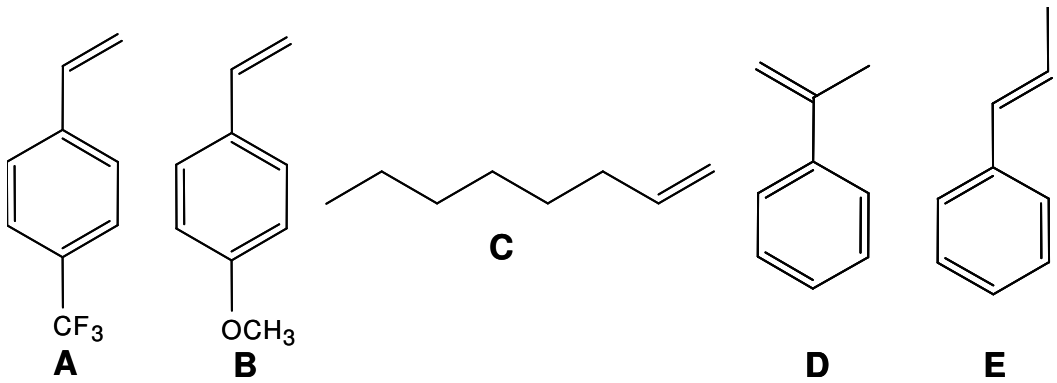
En estas mismas condiciones, la enantioselectividad del proceso tampoco mejoraba, ya que se seguían obteniendo valores de ee similares a los obtenidos a temperatura ambiente (entradas 7 y 8, Tabla 5.13).

El paso siguiente, fue llevar a cabo la reacción en ausencia de disolvente, lo cual implicaba la incorporación directa de EDA sin diluir. En este caso y en tan sólo 2 h de reacción, la conversión obtenida fue del 94 % (entrada 9, Tabla 5.13). La presencia de productos de adición al anillo aromático aumentó, por lo que el rendimiento obtenido finalmente fue del 56 %.

Para aumentar el rendimiento de productos de ciclopropanación, se emplearon las olefinas 4-fluorometileno y 4-vinilfenol como sustratos de partida; ya que ambas poseen sustituyentes en posición *para*- del anillo bencénico y de esta manera se evita la formación de productos secundarios derivados de la adición aromática en esta posición.

De esta forma, se hizo reaccionar 4-trifluorometileno y EDA en presencia del catalizador $3[\text{Au}]$. Después de 24h de reacción, el diazocompuesto EDA se había convertido cuantitativamente (entrada 1, Tabla 5.14) y la selectividad hacia los productos de ciclopropanación había aumentado de forma significativa. Como consecuencia de ello, también el rendimiento de ciclopropanos había aumentado hasta un valor del 89%. Los ésteres fumarato y maleato de dietilo seguían estando presentes como trazas.

Tabla 5. 14. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de distintas olefinas y EDA con el empleo del catalizador 3[Au]^[1].

						Distribución de productos(%)			
	Olefinas	C(%)	R(%)	S _{cis}	S _{trans}	S _{mal dietilo}	S _{fum dietilo}	S _{ADA}	
1	A	100	89	36	53	4	2	5	
2	B	66	47	35	49	4	3	9	
3	C	89	80	36	54	2	2	-	
4	D	92	55	22	37	1	1	39	
5	E	97	64	20	46	2	0	31	

[1] 5 mmoles de olefina, 1 mmol de EDA (1ml, 1M, 2 h de adición), 0.085 mmoles de dodecano, 0.05 mmoles del catalizador 3[Au], 1 ml de dicloroetano, r.t..

Por el contrario, en el caso del 4-vinilanol la conversión de EDA no se completó (66%) después de 24 h de reacción, obteniéndose un rendimiento de productos de ciclopropanación considerablemente menor 47% (entrada 2, Tabla 5.14). Como en el caso anterior, se observó una disminución en la formación de productos de adición al anillo aromático.

La reacción de ciclopropanación también se llevó a cabo con la olefina alifática 1-octeno. En este caso, el diazocompuesto se convirtió en un 89% después de 24 h de reacción y el rendimiento de ciclopropanos fue del 80% (entrada 3, Tabla 5.14).

Por último, se estudió la reacción de ciclopropanación con alquenos altamente sustituidos tales como α y β -metilestireno. Los valores de conversión obtenidos en ambos casos fueron muy elevados (92 y 97% respectivamente). Sin embargo, la proporción de productos de adición al anillo aromático aumentó con respecto a otras olefinas tal como recogen los datos de la Tabla 5.14 (entradas 4 y 5).

B. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: CICLOPROPANACIÓN ASIMÉTRICA DE OLEFINAS CATALIZADA POR EL MATERIAL HÍBRIDO SiO₂-CS^{II}-Au

Para estudiar la actividad del material híbrido SiO₂-CS^{II}-Au (8.4% wt Au) como catalizador en la reacción de ciclopropanación con EDA, se empleó estireno como olefina modelo.

En este caso el diazocompuesto EDA se convirtió en un 69% después de 24 h de reacción (entrada 1, Tabla 5.15). Aunque tal como puede observarse en la Tabla 5.15, lo más destacado fue la fuerte disminución en la formación de productos de adición al anillo aromático, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores homogéneos 1-3[Au] (Tabla 5.13).

Tabla 5. 15. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA catalizada por el material híbrido Au^{II}-CS-SiO₂ en distintos ciclos catalíticos ^[1].

Au-CS ^{II} -SiO ₂ CICLOS CAT.	C(%)	R(%)	Distribución de productos (%)						cis ee(%)	trans ee(%)
			S _{cis}	S _{trans}	S _{dietil maleato}	S _{dietil fumarato}	S _{ada} ^[2]			
1	1	69	65	31	63	0	0	6	8	2
2	1 ^[3]	100	79	25	54	0	1	7	6	2
3	2	70	67	30	61	1	2	6	4	2
4	3	48	44	29	64	0	0	7	0	1

[1] 5 mmoles de estireno, 1 mmol de EDA (1ml, 1M, 2 h de adición), 0.085 mmoles de dodecano, 0.05 mmoles de SiO₂-CS^{II}-Au (obtenido tras 2 h a reflujo de etanol), 1 ml de dicloroetano, 100 °C.

[2] ada: productos de adición al anillo aromático.

Otra diferencia importante con respecto a los resultados en fase homogénea, fue la ausencia de ésteres fumarato y maleato de dietilo. Con todo ello, el rendimiento en productos de ciclopropanación fue del 65%, inferior al rendimiento obtenido en fase homogénea con los catalizadores 1-3[Au]; debido fundamentalmente a que la conversión en este caso era claramente inferior después de 24 h.

Por otra parte, los valores de ee obtenidos para los ciclopropanos *cis* y *trans* fueron inferiores a los alcanzados con los sistemas homogéneos 1-3[Au] (8 y 2% para los ciclopropanos respectivamente).

Si la reacción se extendía hasta las 48 h, el producto de partida EDA se convertía de forma cuantitativa (entrada 2, Tabla 5. 15), y el rendimiento de la reacción aumentaba sensiblemente hasta un valor del 79% (entrada 2, Tabla 5. 15). En este caso, los productos de adición al anillo aromático se formaban con una selectividad del 7%, y empezaba a detectarse el dímero fumarato de dietilo en cantidades de trazas.

Dado que el balance de molar calculado no alcanzaba el 100%, podía extraerse de estos resultados que parte del EDA descomponía dando

lugar a diferentes productos (por ejemplo, oligómeros indetectables por cromatografía gaseosa) o bien que los diferentes productos de reacción no fueran estables en estas condiciones dando también lugar a productos de oligomerización.

Al igual que ocurría en casos anteriores, el catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ recuperado después de la reacción, presentaba un color lila característico de la formación de nanopartículas metálicas.

Cuando este catalizador era empleado en una segunda vez, el producto de partida EDA alcanzaba un valor de conversión del 70% después de 24 h de reacción, y el rendimiento obtenido era del 67%. Es decir se obtenían valores similares a los obtenidos con el material fresco recién preparado (en un primer uso).

En cambio, la enantioselectividad del proceso se veía reducida hasta valores mínimos de 4 y un 2% para los ciclopropanocarboxilatos *cis* y *trans* respectivamente (entrada 3, Tabla 5.15).

Cuando este catalizador se recuperaba y se empleaba en un tercer uso, la actividad descendía hasta un valor del 48%, siendo el rendimiento de ciclopropanos del 44%.

En este caso no se detectó la formación de fumarato y maleato de dietilo, mientras que los productos de adición aromática aparecían en cantidades de trazas. Los valores de *ee* observados fueron inferiores al 2%.

Mediante absorción atómica pudo comprobarse además que no había tenido lugar la lixiviación del metal, dado que la cantidad de oro inicial se mantenía con el uso (0.428 mmol Au/g).

De esta manera, para justificar esta llamativa pérdida de actividad y enantioselectividad, el material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ reusado fue analizado mediante TEM para comprobar la formación de partículas de gran tamaño o agregados que pudieran explicar este hecho. En este caso, las partículas observadas no presentaban un gran tamaño (2-6 nm) como puede observarse en la siguiente figura.

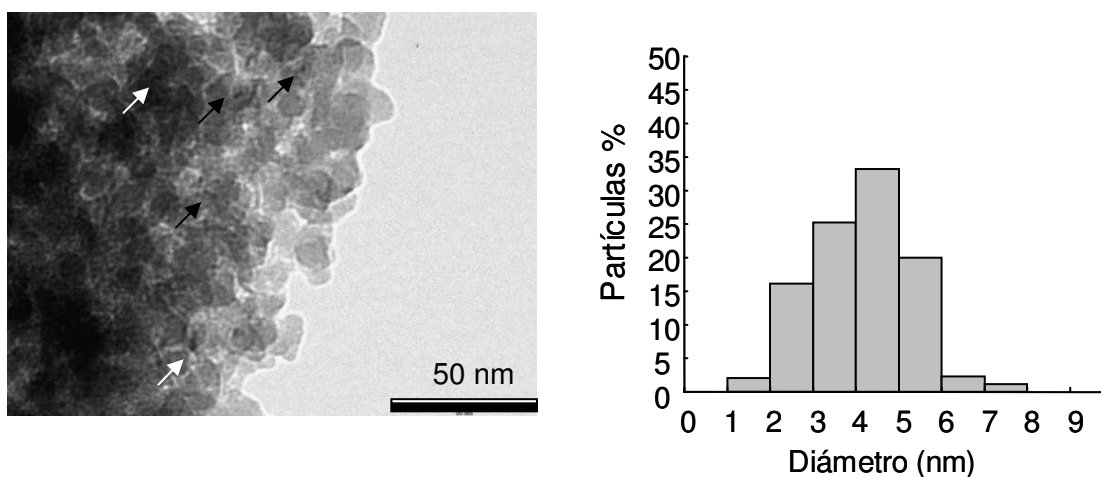


Figura 5. 16. Imagen TEM seleccionada de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ tras 3 usos en la reacción de ciclopropanación de estireno y EDA. Derecha: Histograma de tamaños.

Dado que no se han observado grandes tamaños de partícula, esta importante pérdida de actividad debe buscarse seguramente en otro parámetro, que en este caso podría afectar incluso al soporte, dada la importante reducción de enantioselectividad. Alternativamente la presencia predominante de especies Au(III) , Au(I) y Au(0) con mayor o menor actividad preferente en esta reacción podría justificar estas diferencias de actividad y selectividad observadas con el tiempo de reacción o reciclado.

IV. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹Tokunaga M., Eckert M., Wakatsuki Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3222; b) Brunet J.-J., Chu N. C., Diallo O., Vincendeau S. *J. Mol. Catal. A.*, **2005**, 240, 245 ; c) Del Zotto A., Baratta W., Felluga A., Rigo P. *Inorganica Chimica Acta* , **2005**, 358, 2749
- ² Kawatsura M., Hasrting J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9546.
- ³a) Carretin S., Concepción P., Corma A., Lopez Nieto J. M., Puentes V. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2538; b) Guzman J., Corma A. *Chem. Commun.* **2005**, 743. c) Abad A., Concepción P., Corma A., García H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4066; d) Abad A., Almela C., Corma A., García H. *Chem. Commun.*, **2006**, 3178; e) Carretin S., Guzman J., Corma A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2242; f) Carretin S., Blanco M. C., Corma A., Hashmi A. S. K. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1283; g) Abad A., Corma A., García H. *Topics in Catalysis*, **2007**, 44 (1-2), 237; h) González Arellano C., Abad A., Corma A., García H., Iglesias M., Sánchez F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1536.
- ⁴Mizhusima E., Hayashi T., Tanaka M. *Org.Lett.*, **2003**, 5, 3350.
- ⁵ El voltamperograma cíclico de la especie 3[Au-I] evidencia la existencia de dos picos catódicos bien definidos, aunque estrechamente solapados, a +125 y -5 mV seguidos de reducción a -480 mV. De acuerdo con los resultados obtenidos para los catalizadores 1[Au], 2[Au] y 3[Au], los picos a +125 y -5 mV podrían ser atribuidos a los dos procesos de reducción de Au(III) a Au(II) y Au(II) a Au(I) a potenciales próximos a 0 mV, mientras que la señal a -450 podría atribuirse a la reducción de la especie 3[Au-I] de Au(I) y Au metálico.
- ⁶a) Yoo S.-H., Lee J.-S., Park S. Y., Kim Y.-S., Chang P.-S., Lee H. G. *International Journal of Biological Macromolecules* **2005**, 35, 27; b) Ookawa T., Ueno S. US. Patent. 2002/0143172A1 (**2002**).
- ⁷Biella S., Prati L., Rossi M. *J. Catal.* **2002**, 206, 242.
- ⁸a) Amendola V., Polizzi S., Menghetti M. *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 7232; b) Huang H., Yang X. *Biomacromolecules.*, **2004**, 5, 2340; c) Dos Santos D. S., Goulet P. J. G., Pieczonka N. P. W., Oliveira O. N., Aroca R. F. *Langmuir*, **2004**, 20, 10273.
- ⁹Doyle M. P., Van Leuden D., Tamblin W. H. *Synthesis*, **1981**, 787.

I. CONCLUSIONES

1) Se sintetizaron tres catalizadores de oro quirales partiendo de una sal de Au(III) y diversos ligandos quirales de tipo bisoxazolina. Partiendo de ligandos tipo box se obtuvieron los catalizadores 1-2[Au] y a partir de un ligando pybox se obtuvo el catalizador 3[Au]. En las condiciones de síntesis, los ligandos experimentaron una apertura parcial o total de ambos anillos de oxazolina perdiendo en este último caso la simetría C-2. Un estudio electroquímico reveló que el oro se encontraba en su estado de oxidación +3.

2) Los **catalizadores 1-3[Au] fueron activos en la reacción de hidroaminación intermolecular de alquinos**; siendo los alquinos terminales y las aminas aromáticas los sustratos de preferencia.

3) La reacción condujo regioselectivamente a la formación de la imina Markovnikov, la cual se hidrolizaba parcialmente en presencia de agua para formar la cetona correspondiente.

4) Los mejores resultados se obtuvieron a temperatura ambiente, empleando exceso de alquino y tolueno como disolvente; no siendo necesario en ningún caso el empleo de aditivos ni de atmósfera inerte.

5) Los catalizadores **1-3[Au] fueron activos en la epoxidación asimétrica de alquenos**, con oxidantes clásicos como NaOCl y PhIO en combinación con oxígeno molecular.

6) Estudios de marcaje isotópico con $^{18}\text{O}_2$, revelaron que el oxígeno del epóxido procedía tanto de los oxidantes NaOCl o PhIO, como del oxígeno molecular. Esto permitió proponer un mecanismo dual para la transferencia de oxígeno:

a) un proceso de oxidación alílica, responsable de la formación de cetonas α,β -insaturadas y alcoholes.

b) un proceso más selectivo donde el oxígeno molecular es activado sobre el catalizador para formar aductos oxometálicos o

- peroxometalicos, los cuales pueden proporcionar elevados rendimientos de epóxido de forma concertada o por pasos.
- 7) Con estos catalizadores se obtuvieron epóxidos con valores moderados de rendimiento y enantioselectividad.
- 8) Los **catalizadores 1-3[Au] fueron activos en la reacción de ciclopropanación asimétrica de alquenos** empleando diazoacetato de etilo (EDA) como fuente de ión carbeno.
- 9) En este caso, se obtuvo una mezcla de ciclopropanos cis/trans como productos mayoritarios y ésteres fumarato y maleato de etilo como productos secundarios (procedentes de la reacción de dimerización de EDA).
- 10) Además, en la reacción de ciclopropanación de derivados de estireno, se detectó la formación de productos de adición en las posiciones *orto*, *meta* y *para*- del anillo aromático con grupos :CHCOOEt.
- 11) Los ciclopropanos se obtuvieron con bajos valores de enantioselectividad.
- 12) Se prepararon catalizadores de oro heterogéneos basados en nanopartículas de oro soportadas sobre el biopolímero quitosan, el cual fue depositado a su vez sobre sílice, obteniéndose dos catalizadores de oro con distinta relación biopolímero/sílice ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$).
- 13) La relación biopolímero/sílice influye en el tamaño final de las nanopartículas, obteniéndose los menores tamaños de partículas metálicas en los materiales con mayor contenido en orgánico.
- 13) **Ambos catalizadores fueron activos en la reacción de hidroaminación de alquinos**, obteniéndose mejores resultados que con otros catalizadores de oro soportado ya conocidos (Au/SiO_2 , Au/CeO_2 , $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_2O_3).
- 14) Las interacciones soporte-metal estudiadas por espectroscopia Raman, Infrarrojo, UV y RMN sugieren que las interacciones de grupos NH y OH del quitosan con el metal, conducen a una óptima dispersión

del oro sobre el soporte polimérico y estabilizan las partículas metálicas contra procesos de aglomeración y lixiviación del metal. Como consecuencia de ello, la actividad y el reciclado del catalizador es mejor en este soporte que en el resto de óxidos.

15) Los catalizadores **SiO₂-CS^I-Au** y **SiO₂-CS^{II}-Au** fueron activos en la **reacción de epoxidación asimétrica de alquenos**, empleando PhIO/O₂ como oxidante, en las mismas condiciones experimentales que los catalizadores homogéneos 1-3[Au].

16) Los valores de rendimiento de epóxido fueron en este caso del mismo orden que los obtenidos con los catalizadores homogéneos 1-3[Au], aunque los valores de enantioselectividad fueron marcadamente inferiores.

17) El catalizador SiO₂-CS^{II}-Au fue recuperado y reusado, manteniendo los valores de rendimiento de epóxido y enantioselectividad durante 4 usos.

18) El empleo de NaOCl condujo a la descomposición del soporte quitosán.

19) Los catalizadores **SiO₂-CS^I-Au** y **SiO₂-CS^{II}-Au** fueron activos en la **reacción de ciclopropanación asimétrica de alquenos** empleando diazoacetato de etilo (EDA) como fuente de ion carbeno.

20) Los valores de conversión obtenidos fueron inferiores a los obtenidos en fase homogénea con los catalizadores 1-3[Au]. Como contrapartida, cuando se partía de derivados de estireno como sustrato, no se detectaba la formación de productos sustituidos en las posiciones *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático.

21) La enantioselectividad fue inferior a la obtenida en fase homogénea.

22) El catalizador se recuperó y reusó sin pérdida de actividad y enantioselectividad durante dos usos.

23) La caracterización del material reusado, mostró que no había tenido lugar la lixiviación del metal ni tampoco formación de agregados inactivos. Por tanto la pérdida de actividad debe atribuirse en este caso a

otros factores, tales como la presencia predominante de especies de Au inactivas no identificadas después de varios usos.

I. RESUMEN

Con objeto de encontrar nuevas aplicaciones catalíticas para el oro e incluso de mejorar los resultados alcanzados con catalizadores de este metal, se sintetizaron tres catalizadores quirales de oro (III) partiendo de la sal $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y diversos ligandos quirales de tipo bisoxazolina. En las condiciones de síntesis, uno de los ligandos experimentó una apertura completa de ambos anillos de oxazolina, mientras que en los otros dos casos esta apertura fue parcial, perdiendo de esta forma la simetría C-2.

Los catalizadores sintetizados presentaron actividad en la reacción de hidroaminación intermolecular de alquinos, así como en la epoxidación y ciclopropanación asimétrica de olefinas.

En cuanto a la hidroaminación intermolecular de alquinos, el empleo de los catalizadores de oro condujo a la formación regioselectiva de la imina Markovnikov; siendo los alquinos terminales y las aminas aromáticas los sustratos de preferencia.

En la epoxidación asimétrica de alquenos, se alcanzaron moderados valores de rendimiento de epóxido así como de enantioselectividad. La reacción funcionó con oxidantes clásicos como NaOCl y PhIO en combinación con oxígeno molecular. Estudios de marcaje isotópico con $^{18}\text{O}_2$ revelaron que el oxígeno del epóxido procedía tanto del oxidante empleado como del oxígeno molecular, lo que permitió proponer un mecanismo dual para la transferencia de oxígeno: un mecanismo radicalario y otro más selectivo que daba lugar preferentemente al epóxido.

Para llevar a cabo la ciclopropanación asimétrica de olefinas se empleó diazoacetato de etilo (EDA) como fuente de ión carbeno. El empleo de los catalizadores de oro permitió la obtención de los

ciclopropanocarboxilatos como productos mayoritarios, con bajos valores de enantioselectividad.

Por otro lado, se prepararon catalizadores de oro heterogéneos basados en nanopartículas de oro soportadas sobre el biopolímero quitosán, el cual fue depositado a su vez sobre sílice, obteniéndose dos catalizadores de oro con distinta relación biopolímero/sílice.

Ambos catalizadores fueron activos en la reacción de hidroaminación de alquinos, alcanzándose mejores resultados que con otros catalizadores de oro soportado ya conocidos (Au/SiO_2 , Au/CeO_2 , $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ y Au/TiO_2). Esto es debido muy probablemente a que las interacciones de grupos NH y OH del quitosán con el metal, conducen a una óptima dispersión del oro sobre el soporte polimérico y estabilizan las partículas metálicas contra procesos de aglomeración y lixiviación del metal. El catalizador con menor mayor contenido en sílice fue usado hasta seis veces sin pérdida de actividad.

Estos mismos catalizadores, fueron activos en la reacción de epoxidación asimétrica de alquenos, empleando PhIO/O_2 como oxidante. Los valores de rendimiento de epóxido fueron en este caso del mismo orden que los obtenidos con los catalizadores homogéneos, aunque los valores de enantioselectividad fueron marcadamente inferiores. El catalizador con mayor relación biopolímero/sílice pudo ser empleado cuatro veces sin pérdida de actividad.

El catalizador con mayor contenido en sílice presentó además actividad en la reacción de ciclopropanación enantioselectiva de alquenos, favoreciendo la formación de los ciclopropanocarboxilatos. Se obtuvieron rendimientos moderados, así como valores de enantioselectividad inferiores a los alcanzados con los catalizadores homogéneos. El catalizador se recuperó y usó dos veces sin pérdida de actividad y enantioselectividad.

II. RESUM

A fi de trobar noves aplicacions catalítiques per a l'or i inclús de millorar els resultats aconseguits amb catalitzadors d'aquest ste metall, es van sintetitzar tres catalitzadors quirals d'or (III) partint de la sal $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i diversos lliguendos quirals de tipus bisoxazolina. En les condicions de síntesi, un dels lliguendos va experimentar una obertura completa d'ambdós anells d'oxazolina, mentres que en l'altres dos casos esta obertura va ser parcial, perdent d'esta manera la simetria C-2.

Els catalitzadors sintetitzats varen presentar activitat en la reacció de hidroaminació intermolecular d'alquins, així com en l'epoxidació i ciclopropanació asimètrica d'olefines.

Quant a l'hidroaminació intermolecular d'alquins, l'ocupació dels catalitzadors d'or va conduir a la formació regioselectiva de la imina Markovnikov; sent els alquines terminals i les amines aromàtiques els substrats de preferència.

En l'epoxidació asimètrica d'alquens, es van aconseguir moderats valors de rendiment d'epòxido així com d'enantioselectivitat. La reacció va funcionar amb oxidants clàssics com NaOCl i PhIO en combinació amb oxigen molecular. Estudis de marcatge isotòpic amb $^{18}\text{O}_2$ van revelar que l'oxigen de l'epòxid procedia tant de l'oxidant empleat com de l'oxigen molecular, la qual cosa va permetre proposar un mecanisme dual per a la transferència d'oxigen: un mecanisme radicalari i un altre més selectiu que donava lloc preferentment a l'epòxid.

Per a dur a terme la ciclopropanació asimètrica d'olefines es va emprar diazoacetat d'etil (EDA) com a font d'ió carbeni. L'utilització dels catalitzadors d'or va permetre l'obtenció de diversos ciclopropanocarboxilats com a productes majoritaris, amb baixos valors d'enantioselectivitat.

D'altra banda, es varen preparar catalitzadors d'or heterogenis basats en nanopartícules d'or suportades sobre el biopolímer quitosán, el qual va ser depositat al seu torn sobre sílice, obtenint-se dos catalitzadors d'or amb distinta relació biopolímer/sílice.

Ambdós catalitzadors van ser actius en la reacció de hidroaminació d'alquines, aconseguint-se millors resultats que amb altres catalitzadors d'or suportat ja coneguts (Au/SiO_2 , Au/CeO_2 , $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ y Au/TiO_2). Açò és degut probablement a que les interaccions de grups NH i OH del quitosán amb el metall, conduïxen a una òptima dispersió de l'or sobre el suport polimèric i estableixen les partícules metàl·liques contra processos d'aglomeració i lixiviació del metall. El catalitzador amb menor major contingut en sílice va ser usat sis vegades sense pèrdua d'activitat.

Aquests mateixos catalitzadors, varen ser actius en la reacció d'epoxidació asimètrica d'alquens, emprant PhIO/O_2 com a oxidant. Els valors de rendiment d'epòxid van ser en este cas del mateix ordre que els obtinguts amb els catalitzadors homogenis, encara que els valors d'enantioselectividad varen ser marcadament inferiors. El catalitzador amb major relació biopolímer/sílice va poder ser empleat quatre vegades sense pèrdua d'activitat.

A més, el catalitzador amb major contingut en sílice va presentar a més activitat en la reacció de ciclopropanació enantioselectiva d'alquens, afavorint la formació dels ciclopropanocarboxilats. Es varen obtindre rendiments moderats, així com valors d'enantioselectividad inferiors als aconseguits amb els catalitzadors homogenis. El catalitzador es va recuperar i usar dues vegades sense pèrdua d'activitat durant dos cicles catalítics.

III. ABSTRACT

With the aim to find new applications for gold or either to improve known gold catalyzed processes, three new gold(III) chiral complexes were synthesized from the inorganic salt $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and different chiral ligands of bis(oxazoline) type.

One of the bis(oxazoline) ligands underwent a complete opening of both two five-membered rings under synthetic conditions. For the other two bis(oxazoline) ligands only one of two oxazoline rings opened up under similar experimental conditions, therefore losing in these two cases the C_2 -symmetry.

These three new synthesized gold complexes were active as catalysts in the intermolecular hydroamination of alkynes as well as in the enantioselective epoxidation and cyclopropanation reactions.

In the hydroamination reaction of alkynes, the regioselective Markovnikov addition of the aromatic amine to the acetylenic bond led to formation of the Markovnikov imine as major product. In this case, terminal alkynes and aromatics amines were the substrates of preference.

Similarly, the gold(III) catalyzed asymmetric epoxidation of alkenes afforded moderate yields of epoxide together with moderate enantioselectivity values. In this case, the epoxidation reaction took place with classical oxidants such as NaOCl and PhIO in combination with molecular oxygen. Isotopic labelling experiments with $^{18}\text{O}_2$ showed that the oxygen in the epoxide came from two different sources: a) the classical oxidant (NaOCl or PhIO) and b) the molecular oxygen. In this case a dual mechanism was proposed in order to explain the incorporation of oxygen in the epoxide: a) a less selective radical pathway and b) a second and more selective one that led to the preferential formation of the epoxide.

With respect to the asymmetric cyclopropanation of olefins, different aromatic and aliphatic alkenes were used as model substrates whereas ethyl diazoacetate (EDA) was employed as source of carbene ion. In this case, the new prepared gold(III) catalysts led to the formation of cyclopropanecarboxylates as major products, albeit with low values of enantioselectivity.

On the other hand, new gold heterogeneous catalysts were prepared. These catalysts consisted on gold nanoparticles supported on a biopolymer (chitosan), which in turn it was deposited onto silica. In this case two gold catalysts with different biopolymer/silica ratio were prepared.

Both heterogeneous catalysts were active in the hydroamination reaction of alkynes, showing higher activity than other known heterogeneous gold catalyst such as Au/SiO₂, Au/CeO₂, Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂. This fact is probably due to the interaction between the NH and OH groups of chitosan and the metal particles. Effectively, this interaction may lead to an excellent dispersion of gold on the support as well as to a better stabilization against metal agglomeration and leaching. The catalyst with lower ratio biopolymer/silica ratio was used up to six times without loss of activity.

These catalysts, showed activity in the asymmetric epoxidation of alkenes using PhIO/O₂ as oxidant under the same experimental conditions than those employed with the homogeneous gold(III) catalysts. However, with gold nanoparticles supported on chitosan, the enantioselectivity values were lower than those obtained for the homogeneous gold(III) complexes. The catalyst with higher biopolymer/silica ratio was used up to four times without loss of activity.

Finally, the heterogeneous catalyst also showed activity in the asymmetric cyclopropanation reaction of olefins. In this case the yields of cyclopropanecarboxylates were comparable to those obtained with the

homogeneous gold(III) catalysts. The gold heterogeneous catalyst was recovered and reused without loss of activity up to two times.

IV. Espectros de RMN de 3[Au]

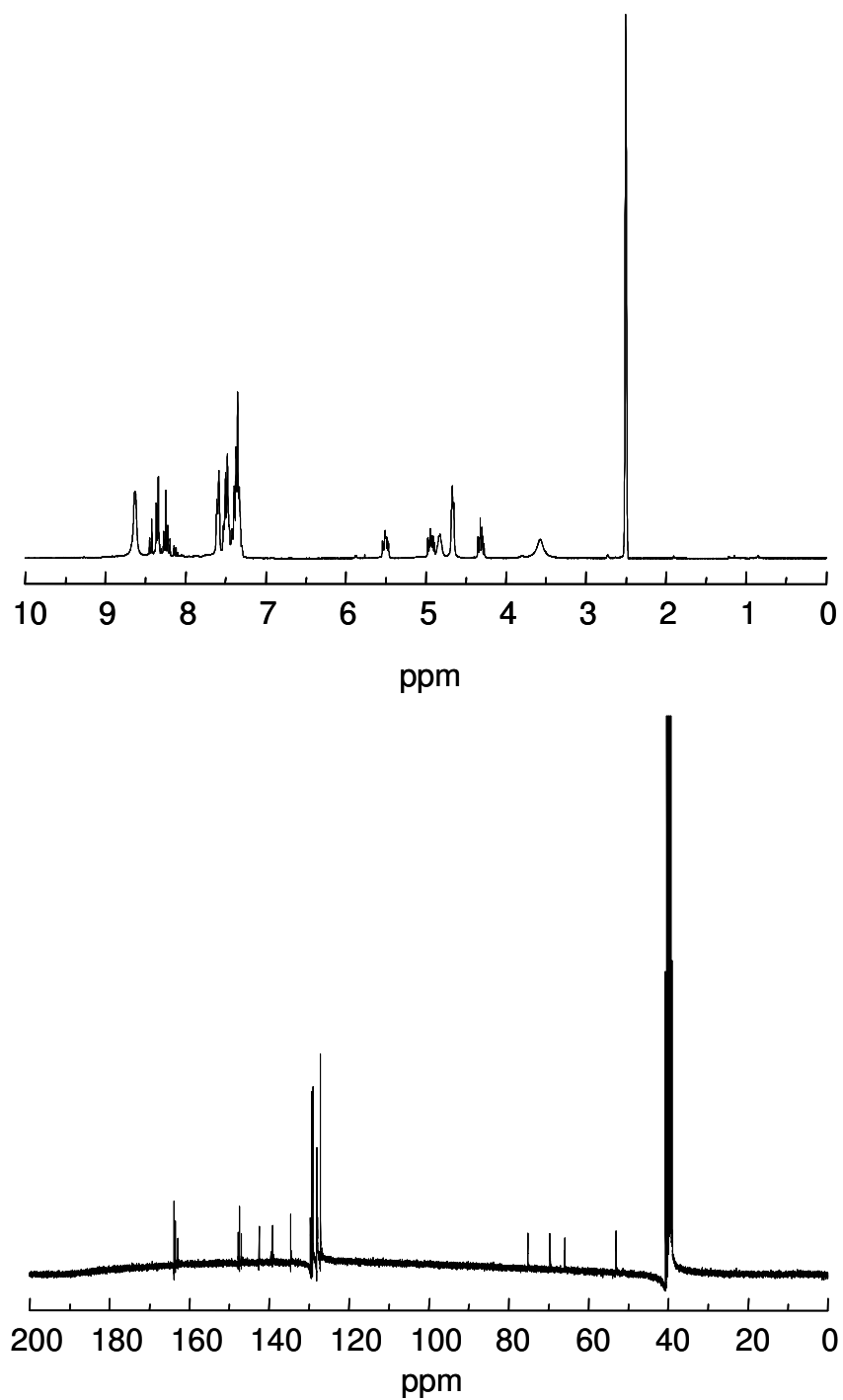


Figura 7. 1. Espectros de ^1H y ^{13}C -RMN obtenidos en DMSO- d_6 para el complejo 3[Au].

IV. DRX *ligando 1H*

La estructura molecular del ligando 1H se encuentra en la sección I-A-03.

Tabla 1. Datos cristalográficos y del afinamiento estructural

Fórmula empírica	C41 H76 Cl4 N4 O8	
Peso molecular	894.86	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema	Monoclinic	
Grupo espacial	P2(1)	
Dimensiones de la Celda unidad	a = 7.8227(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.6123(5) Å	$\beta = 90.371(2)^\circ$.
	c = 20.0392(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2604.10(16) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.141 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	2.444 mm ⁻¹	
F(000)	964	
Tamaño de cristal	0.30 x 0.17 x 0.05 mm ³	
Rango Theta	2.20 to 70.73°	
Rangos de Índice	-8<=h<=9, -18<=k<=20, -23<=l<=24	
Reflexiones	12584	
Reflexiones independientes	6418 [R(int) = 0.0336]	
Compleción a theta = 70.73°	78.1%	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Método de afinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones/ parámetros	6418 / 1 / 531	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0844, wR2 = 0.2161	
Índices R (para todos los datos)	R1 = 0.0905, wR2 = 0.2250	
Parámetro de estructura absoluta	0.02(2)	
Mayor diferencia pico-valle	1.118 and -0.489 e.Å ⁻³	

Tabla 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ viene definido como un tercio del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4086(10)	8227(4)	6712(4)	33(2)
C(2)	3618(9)	7323(4)	6654(4)	29(2)
C(3)	3138(8)	6986(4)	5978(4)	29(2)
C(4)	4468(9)	6483(4)	5005(4)	31(2)
C(5)	5930(9)	6580(4)	4520(4)	32(2)
C(6)	5738(11)	7389(5)	4188(4)	44(2)
C(7)	5911(12)	5898(5)	4015(4)	46(2)
C(8)	7652(8)	6566(4)	4902(4)	28(2)
C(9)	9562(8)	5801(4)	5532(4)	29(2)
C(10)	9693(8)	5077(4)	5975(4)	29(2)
C(11)	9611(9)	4226(4)	5675(4)	34(2)
C(12)	7818(10)	4009(5)	5416(5)	46(2)
C(13)	10117(12)	3620(5)	6204(4)	42(2)
C(14)	10897(11)	4178(5)	5102(4)	42(2)
C(15)	5501(9)	8477(4)	6235(4)	35(2)
C(16)	2443(11)	8700(5)	6565(5)	46(2)
C(17)	4644(13)	8402(5)	7437(4)	49(2)
C(18)	9636(9)	7152(4)	9335(4)	33(2)
C(19)	9724(8)	6295(4)	9022(4)	30(2)
C(20)	9613(8)	5573(4)	9477(4)	30(2)
C(21)	7703(9)	4825(4)	10105(4)	30(2)
C(22)	6007(9)	4807(4)	10469(4)	31(2)
C(23)	5990(11)	5489(5)	10978(4)	43(2)
C(24)	5806(11)	3977(5)	10821(4)	43(2)
C(25)	4495(9)	4904(4)	9997(4)	30(2)
C(26)	3173(8)	4382(4)	9019(3)	28(1)
C(27)	3618(8)	4047(4)	8350(4)	27(1)
C(28)	4087(9)	3148(4)	8293(4)	34(2)
C(29)	4655(12)	2971(5)	7579(4)	43(2)
C(30)	2436(10)	2665(5)	8420(5)	47(2)
C(31)	5487(9)	2891(4)	8778(4)	35(2)
C(32)	7836(10)	7362(5)	9596(5)	43(2)

C(33)	10939(11)	7201(5)	9890(4)	43(2)
C(34)	10098(11)	7757(5)	8792(5)	44(2)
C(35)	8824(11)	1249(6)	7883(5)	56(2)
C(36)	8631(18)	740(12)	8429(8)	105(5)
C(37)	8808(15)	-118(7)	8332(7)	72(3)
C(38)	8920(20)	-385(10)	7686(9)	112(5)
C(39)	8903(13)	136(6)	7142(5)	58(3)
C(40)	9001(17)	955(9)	7238(7)	83(4)
C(41)	8947(15)	1496(9)	6670(6)	83(4)
N(1)	4991(8)	6793(3)	6944(3)	31(1)
N(2)	8501(7)	5177(3)	6538(3)	28(1)
N(3)	8496(7)	6195(3)	8459(3)	30(1)
N(4)	4975(7)	4578(3)	8054(3)	27(1)
O(1)	4642(6)	6947(3)	5549(2)	30(1)
O(2)	3223(7)	6080(3)	4883(3)	42(1)
O(3)	8733(6)	7073(3)	4861(3)	38(1)
O(4)	7884(6)	5870(3)	5245(3)	29(1)
O(5)	7889(6)	5504(3)	9759(2)	28(1)
O(6)	8767(6)	4311(3)	10145(3)	40(1)
O(7)	3270(7)	5306(3)	10099(3)	43(1)
O(8)	4662(6)	4427(3)	9444(2)	29(1)
CI(1)	4449(2)	6392(1)	8459(1)	30(1)
CI(2)	4444(2)	4976(1)	6537(1)	30(1)
CI(3)	8994(2)	4393(1)	7965(1)	31(1)
CI(4)	8994(2)	6977(1)	7035(1)	31(1)

Tabla 3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). El exponente del factor anisotrópico toma la forma; $-2 \sum [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	38(4)	25(4)	36(4)	0(3)	3(3)	2(3)
C(2)	29(4)	30(4)	29(4)	5(3)	-1(3)	1(3)
C(3)	17(3)	32(4)	39(4)	-2(3)	6(3)	1(3)
C(4)	31(4)	30(4)	33(4)	6(4)	2(3)	1(3)
C(5)	27(4)	34(4)	33(4)	3(3)	8(3)	-3(3)
C(6)	43(5)	42(5)	45(5)	9(4)	3(4)	2(3)
C(7)	52(5)	47(5)	40(5)	-15(4)	0(4)	-3(4)
C(8)	23(3)	24(4)	36(4)	0(3)	6(3)	-4(2)
C(9)	17(3)	27(3)	43(4)	0(3)	1(3)	-1(2)
C(10)	16(3)	28(4)	43(4)	-4(3)	3(3)	1(2)
C(11)	33(4)	28(4)	40(4)	0(3)	5(3)	2(3)
C(12)	35(4)	37(4)	65(6)	-14(4)	3(4)	-7(3)
C(13)	57(5)	26(4)	42(5)	-1(4)	5(4)	7(3)
C(14)	43(5)	34(4)	49(5)	-3(4)	9(4)	0(3)
C(15)	34(4)	26(4)	45(5)	2(3)	6(3)	-6(3)
C(16)	46(5)	30(4)	61(5)	7(4)	13(4)	9(3)
C(17)	76(6)	30(4)	42(5)	-6(4)	-11(5)	4(4)
C(18)	30(4)	21(3)	47(5)	-4(3)	-4(3)	-4(2)
C(19)	18(3)	25(3)	46(4)	-2(3)	2(3)	1(2)
C(20)	15(3)	28(4)	47(4)	1(3)	2(3)	1(2)
C(21)	32(4)	28(4)	28(4)	-1(3)	-7(3)	1(3)
C(22)	32(4)	32(4)	30(4)	3(3)	2(3)	7(3)
C(23)	42(5)	49(5)	39(4)	-8(4)	-5(4)	0(3)
C(24)	49(5)	42(5)	39(4)	15(4)	5(4)	9(3)
C(25)	29(4)	31(4)	30(4)	3(3)	-1(3)	-4(3)
C(26)	14(3)	37(4)	32(4)	5(3)	-2(3)	-3(3)
C(27)	21(3)	27(3)	33(4)	-1(3)	-2(3)	-3(2)
C(28)	35(4)	27(4)	40(4)	1(3)	3(3)	-8(3)
C(29)	62(6)	29(4)	38(5)	-2(4)	0(4)	8(3)
C(30)	36(4)	36(4)	69(6)	14(4)	-8(4)	-14(3)
C(31)	30(4)	29(4)	46(5)	5(3)	-8(4)	2(3)
C(32)	40(5)	34(4)	53(5)	-9(4)	-2(4)	7(3)
C(33)	51(5)	28(4)	48(5)	-13(4)	-17(4)	2(3)

C(34)	52(5)	29(4)	50(5)	0(4)	-9(4)	-10(3)
C(35)	46(5)	56(6)	65(6)	-5(5)	-4(5)	-5(4)
C(36)	73(9)	155(15)	88(10)	27(10)	18(8)	25(9)
C(37)	72(7)	63(7)	82(8)	39(7)	8(6)	4(5)
C(38)	128(14)	89(10)	118(14)	-1(10)	25(10)	27(8)
C(39)	63(6)	52(6)	60(6)	0(5)	30(5)	5(4)
C(40)	72(8)	100(10)	76(8)	9(7)	14(7)	-5(6)
C(41)	66(7)	103(9)	79(8)	43(8)	21(6)	5(6)
N(1)	39(4)	25(3)	29(3)	-4(3)	-6(3)	0(2)
N(2)	20(3)	27(3)	37(3)	1(2)	4(3)	-5(2)
N(3)	26(3)	19(3)	44(4)	-6(3)	-3(3)	-2(2)
N(4)	17(3)	25(3)	39(3)	5(3)	-1(2)	3(2)
O(1)	27(3)	32(3)	31(3)	-6(2)	4(2)	0(2)
O(2)	36(3)	50(3)	41(3)	-7(3)	4(3)	-19(2)
O(3)	33(3)	32(3)	48(3)	8(2)	0(2)	-8(2)
O(4)	24(3)	27(2)	37(3)	5(2)	6(2)	-4(2)
O(5)	25(2)	25(2)	34(3)	5(2)	-2(2)	4(2)
O(6)	31(3)	33(3)	56(3)	8(3)	-5(2)	8(2)
O(7)	27(3)	56(3)	45(3)	-9(3)	4(3)	15(2)
O(8)	21(2)	30(2)	35(3)	-1(2)	-7(2)	5(2)
Cl(1)	24(1)	29(1)	36(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
Cl(2)	25(1)	29(1)	36(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
Cl(3)	26(1)	25(1)	41(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
Cl(4)	25(1)	25(1)	41(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)

Tabla 4. Puentes de hidrógeno [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N(1)-H(1A)...Cl(2)	0.91	2.26	3.156(6)	168.1
N(1)-H(1B)...Cl(1)	0.91	2.25	3.139(6)	166.5
N(2)-H(2A)...Cl(4)	0.91	2.28	3.175(6)	169.4
N(2)-H(2B)...Cl(3)	0.91	2.35	3.164(6)	148.6
N(3)-H(3A)...Cl(3)	0.91	2.27	3.178(6)	174.0
N(3)-H(3B)...Cl(4)	0.91	2.31	3.162(7)	155.1
N(4)-H(4A)...Cl(1)	0.91	2.24	3.149(6)	173.8
N(4)-H(4B)...Cl(3)	0.91	2.37	3.165(5)	146.4

III. ÍNDICE DE FIGURAS

Introducción **01**

Figura 1. 1. Número de publicaciones referidas a catálisis de oro por año desde 1901 hasta Junio 2007. Extraído de Schifinder Scholar.	2
Figura 1. 2. Espectro UV-Vis de: (a) $[\text{AuCl}_4^-]$, (b) $[\text{AuCl}_4^-]$	13
Figura 1. 3. Imágenes TEM de nanopartículas de oro de	14
Figura 1. 4. Estructura del quitosán.....	16
Figura 1. 5. Sistema Ti (IV)-tartrato-t-BuOOH-olefina. Extraída de la ref. 120.	32
Figura 1. 6. Ligando tipo porfirina.....	33
Figura 1. 7. Estructura de los ligandos tipo salen.	34
Figura 1. 8. Simulación molecular del complejo Mn(III)salen inmovilizado a través del ligando situado en posición axial sobre la superficie de la zeolita ITQ-2.	38
Figura 1. 9. Catalizador quiral con el que se obtuvieron.....	44
Figura 1. 10. Ligandos BOX empleados en la síntesis de complejos de Cu(I) con los que se han alcanzado los valores de enantioselectividad más elevados.....	45
Figura 1. 11. Intermedio de reacción aislado y caracterizado mediante $^1\text{H-RMN}$ por el grupo de Nishiyama.	47
Figura 1. 12. Complejo quiral dinuclear de rodio, $\text{Rh}_2(5\text{S-MEPY})_4$	47

Procedimiento experimental **03**

Figura 3. 1. Representación esquemática del complejo catiónico de Au(I), $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Au}^+](\text{PF}_6^-)$	75
Figura 3. 2. Tipos de isothermas según la clasificación de Brunauer	84
Figura 3. 3. Señales de potencial de excitación empleadas en voltamperometría: A. Barrido Lineal B. Onda cuadrada C. Triangular	95
Figura 3. 4. 2-octanona.	100
Figura 3. 5. N-(2-octiliden) anilina.	101
Figura 3. 6. N-(2-octiliden)-4-metoxianilina.....	101
Figura 3. 7. N-(2-octiliden)-4-trifluorometilanilina	102
Figura 3. 8. N-(2-octiliden)-4-bromoanilina	102
Figura 3. 9. N-(2-octiliden)-4-metilnilina.....	103
Figura 3. 10. N-(2-octiliden)-3,5-di-trifluorometilanilina	103
Figura 3. 11. Acetofenona.....	104

Figura 3. 12. N-(1-feniletiliden) anilina.....	104
Figura 3. 13. 1-fenil-1,2-epoxiciclohexano.....	109
Figura 3. 14. Separación de enantiómeros del 1-fenil-1,2-epoxiciclohexano mediante HPLC, empleando un detector de UV y un detector polarimétrico	109
Figura 3. 15. 1,2-epoxiindano.....	110
Figura 3. 16. Separación de enantiómeros del 1,2-epoxiindano mediante HPLC, empleando un detector de UV y un detector polarimétrico	110
Figura 3. 17. 1,2-epoxi-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.....	111
Figura 3. 18. Separación de enantiómeros del 1,2-epoxi-1,2,3,4,-tetrahidronaftaleno.....	111
Figura 3. 19. 2-fenil-1,2-epoxiciclohexano.....	112
Figura 3. 20. Separación de enantiómeros del 2-fenil-1,2-epoxipropano mediante HPLC empleando un detector de UV y un detector polarimétrico	112
Figura 3. 21. 1-metil-1,2-epoxiciclohexano.....	113
Figura 3. 22. Separación de enantiómeros del 1-metil-1,2-epoxiciclohexano mediante cromatografía gaseosa.....	113
Figura 3. 23. Fumarato de dietilo.....	116
Figura 3. 24. Maleato de dietilo.	116
Figura 3. 25. Isómeros <i>cis/trans</i> -2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo.....	117
Figura 3. 26. Separación de los enantiómeros correspondientes a los isómeros <i>cis/trans</i> -2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo	117
Figura 3. 27. Isómeros <i>cis/trans</i> -2(4-trifluorometilfenil)ciclopropanocarboxilato de etilo.....	118
Figura 3. 28. Isómeros <i>cis/trans</i> -2-hexilciclopropanocarboxilato de etilo.	118
Figura 3. 29. Isómeros <i>cis/trans</i> -2-fenil-2-metilciclopropanocarboxilato de etilo	119

Caracterización de catalizadores

04

Figura 4. 1. Espectros UV-Vis. de: a) ligando 1 y b) 1[Au], disueltos en diclorometano.	126
Figura 4. 2. Espectros FT-IR (KBr) de: a) ligando 1 y b) 1[Au].	126
Figura 4. 3. Representación esquemática de la posible estructura del catalizador 1[Au].....	127
Figura 4. 4. Espectro Raman del sistema catalítico 1[Au].....	128
Figura 4. 5. Espectro de masas, FAB, obtenido para la especie 1[Au].	130

Figura 4. 6. Estructura molecular resuelta del ligando 1 con ambos anillos oxazolina completamente hidrolizados.....	131
Figura 4. 7. Espectros UV-Vis de: a) ligando 2 y b) 2[Au] en diclorometano.....	133
Figura 4. 8. Espectros de infrarrojo (FT-IR en KBr) de: a) ligando 2 y b) 2[Au] (A); ampliación de los espectros de infrarrojo de 3 y 3[Au] en la zona comprendida entre 1800-1500cm ⁻¹ (B).	134
Figura 4. 9. Espectro FT-Raman de la especie 2[Au].	135
Figura 4. 10. Espectro de masas de 2[Au] obtenido mediante la técnica FAB.....	136
Figura 4. 11. Espectros de absorción UV-Vis del a) ligando 3 y b) 3[Au] en diclorometano.....	138
Figura 4. 12. Espectros de infrarrojo (FT-IR) del a) ligando 3 y b) 3[Au] obtenidos en pastilla de KBr (A); ampliación de los espectros de infrarrojo de 3 y 3[Au] en la zona comprendida entre 1800-1500cm ⁻¹ (B).	139
Figura 4. 13. Espectro FT-Raman de la especie 3[Au].	142
Figura 4. 14. Espectro de masas FAB del catalizador 3[Au].	143
Figura 4. 15. Ampliación de los espectros ¹ H y ¹³ C-RMN de disoluciones en DMSO-d6 de: A. Ligando original, B. Complejo 3[Au].	145
Figura 4. 16. Voltamperograma de barrido lineal (LSV) de una disolución 1.40 mM de los catalizadores 1-3[Au] en 0.10 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₃ CN. Barrido en dirección negativa. Velocidad de barrido 100 mVs.....	147
Figura 4. 17. Voltamperogramas de onda cuadrada sobre GCE de soluciones de 1.5 mM de a) 3[Au], b) 2[Au], c) 1[Au] en 0.10M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₃ CN. Altura del escalón de potencial 4mV, amplitud de onda cuadrada 25 mV, frecuencia 15 Hz....	148
Figura 4. 18. Representación esquemática del quitosán depositado sobre sílice.....	150
Figura 4. 19. Espectros FT-IR de: a) (KBr) quitosán de partida, y b) SiO ₂ -CS ^{II} a temperatura ambiente y vacío	152
Figura 4. 20. Espectro FT-IR con tratamiento térmico y vacío de SiO ₂ -CS ^{II} : a) 175 °C, b) 150 °C, c) 100 °C, d) 50 °C y d) temperatura ambiente.....	153
Figura 4. 21. Análisis termogravimétrico de la muestra SiO ₂ -CS ^I	154
Figura 4. 22. CP-MAS, ¹³ C RMN de las muestras: a) quitosán puro y b) quitosán soportado sobre sílice (SiO ₂ -CS ^{II}).	155
Figura 4. 23. CP-MAS, ¹³ C RMN de las muestras: a) SiO ₂ -CS ^{II} -Au (4.8% wt Au) y b) SiO ₂ - CS ^{II}	157
Figura 4. 24. Evolución del espectro Raman durante la síntesis de SiO ₂ -CS ^{II} -Au después de a) 2h, b) 8h y c) 16 h de calentamiento a reflujo de etanol.....	158
Figura 4. 25. Espectros de FT-IR de a) SiO ₂ -CS ^{II} y b) SiO ₂ -CS ^{II} -Au.	160

Figura 4. 26. Espectro FT-IR con tratamiento térmico y vacío de $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$: a) 175 °C, b) 150 °C, c) 100 °C, d) 50 °C y e) temperatura ambiente.....	161
Figura 4. 27. Análisis termogravimétrico de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$	162
Figura 4. 28. Reflectancia difusa de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ obtenida: (a) después de 2 h, (b) 8 h y (c) 16 h de calentamiento a temperatura de reflujo de etanol. A la derecha, se observan las fotografías digitalizadas del material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ en los correspondientes tiempos de calentamiento: (a) 2 h, (b) 8 h y (c) 16 h.	163
Figura 4. 29. Imágenes TEM seleccionadas e histogramas de tamaños para la muestras: A) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (16 h, wt 4.8% , 22% quitosán) y B) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ (16 h, wt 5% , 30% quitosán)	164
Figura 4. 30. Espectro de XPS para la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$	165

Actividad Catalítica

05

Figura 5. 1. Distribución de tamaños e imágenes TEM seleccionadas de los catalizadores: A. $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ (6 usos), B. Au/CeO_2 (3 usos), C. Au/SiO_2 (3 usos) y D. $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ (2 usos).	185
Figura 5. 2. Rendimientos comparativos de productos de hidroaminación con catalizadores $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$, Au/CeO_2 , Au/SiO_2 y $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ después de sucesivos reusos.....	186
Figura 5. 3. Espectro ^{13}C -RMN (CDCl_3): a) crudo de reacción y b) epóxido aislado del 1-fenilciclohexeno	193
Figura 5. 4. Espectros UV-Visible de: a) 3[Au], b) 3[Au] + 1-fenilciclohexeno, c) 3[Au] + olefina + NaOCl	200
Figura 5. 5. Espectros Raman de a) 3[Au] y b) 3[Au-I]. En la parte superior, espectro UV-Visible de : a) 3[Au] y b) 3[Au-I].....	201
Figura 5. 6. Espectros UV-Visible de: a) AuCl, b) AuCl + ligando 3, c) AuCl + ligando 3 +1-fenilciclohexo y d) AuCl + ligando 3 +1-fenilciclohexo + NaOCl	202
Figura 5. 7. Representación de la curva de conversión frente a tiempo en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno con PhIO y O_2 (FO_2 : 2.4 ml/min), catalizada por los materiales $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$	209
Figura 5. 8. Valores de selectividad a epóxido y ee obtenidos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno, a una C= 100%, con los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ en presencia de PhIO y O_2 (FO_2 : 2.4 ml/min).	210

Figura 5. 9. Conversión de 1-fenilciclohexeno frente a tiempo de reacción en distintos usos catalíticos del catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ con PhIO/O_2 como oxidantes	213
Figura 5. 10. Selectividad y ee obtenidos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno para los distintos usos con del catalizador $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$	214
Figura 5. 11. Espectro de UV-Visible (RD) de: a) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ de partida y b) $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ tras cuatro usos.....	215
Figura 5. 12. Espectros Raman de a) la especie $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ tras cuatro usos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno y b) material $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ obtenido después de 8 h de calentamiento a reflujo de etanol.....	216
Figura 5. 13. Imagen TEM seleccionada de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}\text{-Au}$ tras 4 usos en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno. Derecha: Histograma de tamaños.....	217
Figura 5. 14. Otros productos secundarios formados en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA catalizada por $3[\text{Au}]$	221
Figura 5. 15. Representación gráfica de la conversión y rendimiento de ciclopropanos frente al tiempo en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA. Condiciones de reacción: 5 mmol de estireno, 1 mmol de EDA (1ml, 1 M, 2 h de adición), 5% mmol $3[\text{Au}]$, temperatura ambiente, N_2	222
Figura 5. 16. Imagen TEM seleccionada de la muestra $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}\text{-Au}$ tras 3 usos en la reacción de ciclopropanación de estireno y EDA. Derecha: Histograma de tamaños.....	229

IV. ÍNDICE DE TABLAS

Procedimiento experimental **03**

Tabla 3. 1. Datos de caracterización obtenidos para los distintos materiales empleados..... 78

Tabla 3.2. Intervalos de número de onda característicos de vibraciones de tensión en moléculas orgánicas..... 87

Caracterización de catalizadores **04**

Tabla 4. 1. Asignaciones Raman para el sistema 1[Au]..... 129

Tabla 4. 2. Asignaciones Raman para el sistema 2[Au]..... 135

Tabla 4. 3. Desplazamientos y asignaciones Raman para el complejo 3[Au] 142

Tabla 4. 4. Resultados de análisis elemental obtenidos para las muestras quitosán (CS) y quitosán soportado sobre sílice ($\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$)..... 151

Tabla 4. 5. Datos de caracterización de Au en $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{I}}$ y $\text{SiO}_2\text{-CS}^{\text{II}}$ en función del tiempo y la cantidad de metal empleada..... 156

Actividad Catalítica **05**

Tabla 5. 1. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación entre el 1-octino y anilina catalizada por distintos complejos de oro..... 172

Tabla 5. 2. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por el complejo 3[Au] en distintos disolventes..... 176

Tabla 5. 3. Efecto de la relación molar en la reacción de hidroaminación entre 1-octino y anilina catalizada por el complejo 3[Au]..... 177

Tabla 5. 4. Resultados obtenidos en la hidroaminación intermolecular entre 1-octino y distintas aminas y fenilacetileno y anilina catalizada por 3[Au]. 178

Tabla 5. 5. Sistemas catalíticos empleados en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina..... 179

Tabla 5. 6. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por nanopartículas de oro soportadas..... 182

Tabla 5. 7. Tamaños de partícula y contenido en oro de los distintos catalizadores heterogéneos antes y después de ser empleados en distintos usos catalíticos..... 184

Tabla 5. 8. Resultados obtenidos en la reacción de hidroaminación intermolecular catalizada por SiO ₂ -CS ^{II} -Au	188
Tabla 5. 9. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por 1-3 [Au] empleando NaOCl y PhIO como oxidantes.	192
Tabla 5. 10. Resultados obtenidos en la epoxidación de 1-fenilciclohexeno con PhIO y O ₂ (flujo: 2.4 ml/min) catalizada por los sistemas 1-3[Au].	195
Tabla 5. 11. Resultados obtenidos en la epoxidación asimétrica de distintas olefinas con PhIO y O ₂ (flujo: 2.4 ± 0.2 ml /min) catalizado por 1-3[Au].	196
Tabla 5. 12. Epoxidación asimétrica de alquenos con PhIO y O ₂ (FO ₂ : 2.4 ± 0.2 ml/min) catalizada por los materiales SiO ₂ -CS ^I -Au y SiO ₂ -CS ^{II} -Au.	211
Tabla 5. 13. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de estireno y EDA catalizada por 1-3[Au] ^[1]	220
Tabla 5. 14. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de distintas olefinas y EDA con el empleo del catalizador 3[Au] ^[1]	225
Tabla 5. 15. Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación de estireno con EDA catalizada por el material híbrido Au ^{II} -CS-SiO ₂ en distintos ciclos catalíticos ^[1]	227

V. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Introducción**01**

Esquema 1. 1. Productos derivados de la reacción de Suzuki catalizada por complejos de oro.	4
Esquema 1. 2. Primera condensación aldólica asimétrica catalizada por oro ⁶	6
Esquema 1. 3. Reducción selectiva del grupo nitro α,β -insaturado, en presencia de Au/TiO ₂ , dando lugar a la formación de la correspondiente oxima.	7
Esquema 1. 4. Oxidación aeróbica de 3-octanol catalizada por Au/CeO ₂	9
Esquema 1. 5. Adición de aminas a alquinos: reacción de hidroaminación.....	19
Esquema 1. 6. Adición Markovnikov y anti-Markovnikov de una amina primaria a un alquino terminal en presencia de un catalizador.....	20
Esquema 1. 7. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por HgCl ₂	21
Esquema 1. 8. Reacción de hidroaminación de un alquino interno con n-propilamina catalizada por un organolantánido.....	21
Esquema 1. 9. Reacción de hidroaminación de 1-hexino con anilina catalizada por un complejo de Ti.	22
Esquema 1. 10. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroaminación de alquinos y N-metilnilina catalizada por el complejo Ru ₃ (CO) ₁₂	23
Esquema 1. 11. Reacción de hidroaminación de 1-hexino con anilina catalizada por un complejo de rodio en presencia de un ligando fosfina.....	24
Esquema 1. 12. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroaminación catalizada por un complejo de paladio en presencia de ácido benzoico.....	25
Esquema 1. 13. Reacción de hidroaminación entre 1-fenilacetileno y 4-metilnilina.	26
Esquema 1. 14. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroaminación de alquinos catalizada por un catalizador de plata y ácido tungstofosfórico	27
Esquema 1. 15. Ejemplo de hidroaminación intramolecular de alquinos catalizada por NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	28
Esquema 1. 16. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por el sistema Au(I)/H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	28

Esquema 1. 17. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroaminación intermolecular de alquinos catalizada por el sistema Au(I)/HPA	29
Esquema 1. 18. Epoxidación de estireno con el ác. (+)-monoperoxicanfórico.....	30
Esquema 1. 19. Sistema de Sharpless en la epoxidación de alcoholes alílicos.....	31
Esquema 1. 20. Posible mecanismo de epoxidación enantioselectiva empleando el sistema Jacobsen-Katsuki con un catalizador de Cr(III)	34
Esquema 1. 21. Posibles mecanismos de epoxidación enantioselectiva empleando el sistema Jacobsen-Katsuki.....	35
Esquema 1. 22. Epoxidación enantioselectiva empleando oxígeno molecular catalizada por un complejo salen de Co(II)	36
Esquema 1. 23. Epoxidación de cicloocteno con O ₂ catalizada por Au/C en ausencia de disolvente	39
Esquema 1. 24. Reacción de ciclopropanación catalizada por Pd(OAc) ₂	41
Esquema 1. 25. Primer ejemplo de reacción de ciclopropanación asimétrica catalizada por un complejo quiral de Cu(II).	42
Esquema 1. 26. Catalizadores empleados por Aratani y colaboradores para llevar a cabo el proceso de ciclopropanación enantioselectiva en la síntesis del ácido perimetrínico y de cilastino.	43
Esquema 1. 27. (III) Estructura de la familia de ligandos conocida como “C2-symmetric semicorrins” empleados en reacciones de ciclopropanación asimétrica. (IV) Ligando con el que se han alcanzado los valores de ee más elevados.	44
Esquema 1. 28. Reacciones de ciclopropanación catalizadas por complejos catiónicos de Cu(I).....	46
Esquema 1. 29. Mecanismo de ciclopropanación a través de la formación de un complejo intermedio metal-carbeno.	48
Esquema 1. 30. Reacción de ciclopropanación entre estireno y EDA catalizada por el sistema catalítico Au(I)/NaBAR ₄	50
Esquema 1. 31. Reacción de ciclopropanación entre estireno y propargil pivalato catalizada por el sistema catalítico Au(I)/AgSbF ₆	50

Procedimiento experimental

03

Esquema 3. 1. Representación esquemática de la preparación del catalizador 1[Au].....	72
Esquema 3. 2. Representación esquemática de la preparación del catalizador 2[Au]	73

Esquema 3. 3. Representación esquemática de la preparación del catalizador 3[Au].	74
Esquema 3. 4. Programas de temperatura empleados para el análisis de los productos en la reacción de hidroaminación: a) condiciones generales de análisis y b) condiciones empleadas en la separación de productos de hidroaminación de 1-octino con anilina.	99
Esquema 3. 5. Síntesis de iodosobenceno.	106
Esquema 3. 6. Programa de temperatura para la separación de los productos de epoxidación	108
Esquema 3. 7. Programa de temperatura empleado para la separación de los productos de ciclopropanación.	115

Caracterización de catalizadores **04**

Esquema 4. 1. Representación esquemática de la preparación de 1[Au].	125
Esquema 4. 2. Representación esquemática del procedimiento experimental seguido para la obtención de 2[Au].	132
Esquema 4. 3. Representación esquemática del procedimiento experimental seguido para la obtención de 3[Au].	137
Esquema 4. 4. Complejo obtenido por Kazi y colaboradores ² a partir del ligando 3,5-bis[4(R)-fenil-1,3-oxazolinil]metano y Pd(OAc) ₃ .	140
Esquema 4. 5. Apertura del anillo oxazolona en presencia de ácido acético a 160 °C.	141
Esquema 4. 6. Representación esquemática del ligando 3 original y del ligando 3 modificado bajo las condiciones del síntesis del complejo 3[Au].	144

Actividad Catalítica **05**

Esquema 5. 1. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por 3[Au].	171
Esquema 5. 2. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por distintos catalizadores de oro.	173
Esquema 5. 3. Reacción de hidroaminación de 1-octino con anilina catalizada por distintos catalizadores de oro.	181
Esquema 5.4. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por 1-3[Au] empleando NaOCl o PhIO como oxidantes.	191

Esquema 5. 5. Formación de PhI en la reacción de epoxidación de 1-fenilciclohexeno empleando PhIO como oxidante	197
Esquema 5. 6. Reoxidación inviable de PhI con oxígeno	197
Esquema 5. 7. Posible mecanismo para la epoxidación de olefinas catalizada por 1-3[Au] y NaOCl como oxidante, en presencia de aire (ruta A, esquema 5.8).....	204
Esquema 5. 8. Posibles caminos de reacción para la epoxidación de olefinas catalizada por 1-3[Au] con NaOCl en combinación con oxígeno.....	205
Esquema 5. 9. Posible mecanismo para la generación de la especie oxidante ClO [•]	206
Esquema 5. 10. Epoxidación de 1-fenilciclohexeno catalizada por SiO ₂ -CS ^I -Au y SiO ₂ -CS ^{II} -Au, en presencia e PhIO y O ₂ (Flujo: 2.4 ml/min).....	208
Esquema 5. 11. Productos de reacción detectados en la reacción de ciclopropañación de estireno con EDA.....	219