

Índice general

1	Introducción a las Reacciones de Semi-hidrogenación de Alquinos	1
1.1	Alquinos y sus reacciones	1
1.2	Síntesis de alquenos	4
1.2.1	Selectividad a <i>trans</i> - o (<i>E</i>)-alqueno	7
1.2.2	Selectividad a <i>cis</i> - o (<i>Z</i>)-alqueno	8
1.3	Funcionamiento del catalizador de Lindlar	9
1.4	Innovaciones respecto al catalizador de Lindlar	11
1.4.1	Catalizador coloidal <i>NanoSelect</i> TM de BASF	14
1.5	Otros catalizadores no comerciales en la literatura	15
1.5.1	Aislamiento de átomos de Pd	16
1.5.2	Estabilización o decoración de partículas de Pd con ligandos/polímeros	16
1.5.3	Decoración o aleación de partículas de Pd con otros elementos	18
2	Objetivos	21
3	Semi-hidrogenaciones de Alquinos Catalizadas por Partes por Millón de Sales de Pd	23
3.1	Introducción	23
3.2	Resultados y Discusión	25

3.2.1	Estudios cinéticos de semi-hidrogenación	25
3.2.2	Formación y naturaleza de las especies activas disueltas	42
3.3	Conclusiones	64
4	Clústeres de Pd Soportados y Solubles: <i>Mínima Unidad Catalítica del Catalizador de Lindlar</i>	65
4.1	Introducción	65
4.2	Resultados y discusión	69
4.2.1	Síntesis y caracterización del catalizador Pd-(CaCO ₃) _n	69
4.2.2	Resultados catalíticos	77
4.2.3	Mecanismo de reacción	88
4.2.4	Estudios computacionales	100
4.2.5	Sustratos de interés industrial	105
4.3	Conclusiones	107
5	1,4-Enedíoles: Efectos de Reactividad e Inhibición de la Ruptura de H₂ en Catalizadores de Pd	109
5.1	Introducción	109
5.2	Resultados y discusión	112
5.2.1	Resultados catalíticos	112
5.2.2	Experimentos mecanísticos	117
5.3	Conclusiones	122
6	Fosfinas como Modificadores de Selectividad en Catalizadores de Pd sobre Carbono	125
6.1	Introducción	125
6.2	Resultados y discusión	127

6.2.1	Selección de fosfinas para la hidrogenación de 3-metil-1-pentin-3-ol	127
6.2.2	Efecto de la fosfina en el mecanismo de hidrogenación	133
6.2.3	Interacción de otros alquinos con el sistema fosfina-Pd/C	140
6.2.4	Reutilización del catalizador con fosfina	144
6.3	Conclusiones	144
7	Semi-hidrogenación de Acetileno en Corrientes de Etileno con dímeros Pd-Au en MOFs	147
7.1	Introducción	147
7.2	Resultados y discusión	151
7.2.1	Síntesis y caracterización de los materiales	151
7.2.2	Resultados catalíticos	155
7.2.3	Estudios mecanísticos	159
7.3	Conclusiones	163
8	Conclusiones Generales y Publicaciones	165
9	Métodos Experimentales	171
9.1	Materiales	171
9.2	Técnicas físicas/experimentales	172
9.3	Métodos sintéticos	177
9.4	¹ H NMR de los compuestos sintetizados aislados	185
9.5	Montaje de las reacciones	186
	Bibliografía	191
	Apéndices	237

ÍNDICE GENERAL

A	Tablas de valores bibliográficos seleccionados para hidrogenaciones selectivas	237
B	Espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) para los <i>cis</i>-1,4-alquenodios 34'-40'	249
C	Difracción de rayos X en monocristal y optimizaciones geométricas computacionales de las fosfinas P12a y P12b	279
D	Tablas de soporte para el estudio de fosfinas con catalizadores de Pd/C	321
E	Perfiles cinéticos para las hidrogenaciones con catalizadores fosfina-Pd/C	325