

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 La catálisis y el uso del paladio	3
1.1.1 Historia del paladio	4
1.1.2 Características físico-químicas del paladio.....	6
1.1.3 Aplicaciones catalíticas del paladio en el laboratorio y en la industria.....	7
1.2 Reacciones de acoplamiento.....	8
1.2.1 Tipos de reacciones de acoplamiento.....	8
1.2.1.1 Reacciones de homoacoplamiento.....	8
1.2.1.1 Reacciones de acoplamiento cruzado.....	9
1.2.2 Uso del paladio en las reacciones de acoplamiento.....	11
1.2.3 Reacción de Mizoroki-Heck.....	13
1.3 Catálisis subnanométrica.....	15
1.3.1 Nanopartículas, clústeres y átomos aislados.....	15
1.4 Materiales microporosos.....	18
1.4.1 Zeolitas.....	20
1.4.2 Utilidad de las zeolitas.....	21
1.5 Complejos metálicos.....	22
1.5.1 Ligandos fosfina y sus propiedades.....	25
1.5.2 Aplicaciones industriales de las fosfinas.....	28
1.6 Referencias.....	29
2. Objetivos.....	37
3. Materiales y métodos	41
3.1 General.....	43
3.2 Técnicas instrumentales.....	43
3.3 Procedimientos experimentales.....	48
3.3.1 Reacciones regioirregulares intramoleculares de Mizoroki-Heck	48
3.3.2 Reacciones regioirregulares intermoleculares de Mizoroki-Heck	49
3.3.3 Reacciones de macrociclación Mizoroki-Heck a alta concentración..	52
3.3.4 Reacciones para la síntesis de fosfinas voluminosas y su posterior catálisis como complejos de paladio	56
3.4 Caracterización de compuestos orgánicos.....	59

3.5 Referencias.....	98
4. Acoplamiento regioirregular intramolecular de la reacción Mizoroki-Heck.....	101
4.1 Introducción.....	101
4.2 Acoplamiento intramolecular regioirregular Mizoroki-Heck.....	103
4.2.1 Optimización de la reacción y estudio de diferentes tipos de catalizador.....	103
4.2.2 Alcance de la reacción intramolecular regioirregular Mizoroki-Heck	106
4.2.3 Cálculos computacionales DFT del acoplamiento Mizoroki-Heck	108
4.2.4 Estudio de la especie activa en catálisis	114
4.3 Caracterización de los clústeres mediante HR HAADF-STEM.....	114
4.4 Estudios cinéticos y de reactividad para el acoplamiento intramolecular regioirregular de la reacción Mizoroki-Heck.	116
4.5 Conclusiones.....	120
4.6 Referencias.....	121
5. Acoplamiento regioirregular intermolecular de la reacción Mizoroki-Heck.....	125
5.1 Introducción.....	125
5.2 Acoplamiento regioirregular intermolecular de Mizoroki-Heck.....	128
5.2.1 Diseño del catalizador	128
5.2.2 Optimización de la reacción y del catalizador	129
5.2.3 Reacción intermolecular α -selectiva en flujo	140
5.3 Caracterización del catalizador.....	141
5.3.1 Estudios PXRD, TG, BET, IR, DR-UVvis y XPS.....	141
5.3.2 Estudios XANES y EXAFS del catalizador.....	146
5.3.3 Caracterización mediante HR-TEM.....	147
5.4 Conclusiones.....	151
5.5 Referencias.....	152
6. Reacciones de macrociclación Mizoroki-Heck a alta concentración.....	157
6.1 Introducción.....	157

6.2 Síntesis de deshidromuscona mediante una reacción de macrociclización por metátesis de alqueno a concentración 0,2 M.....	161
6.3 Reacción de macrociclación Mizoroki-Heck a concentración 1M	166
6.3.1 Descubrimiento de la reacción, optimización y alcance de la reacción	166
6.4 Mecanismo de reacción.....	172
6.4.1 Reacción de deshalogenación.....	172
6.4.2 Inserción del alqueno como paso clave durante la reacción y papel de los átomos de oxígeno.....	174
6.4.3 Estudios computacionales: El papel del átomo de yodo.....	178
6.4.3.1. Etapa de inserción del alqueno.....	178
6.4.3.2. Etapa de β -eliminación de hidrógeno.....	183
6.4.4 Propuesta de mecanismo.....	186
6.5 Catalizadores sólidos y reacción de macrociclación en flujo.....	187
6.6 Conclusiones.....	191
6.7 Referencias.....	192
7. Complejos catalíticos de paladio con nuevos ligandos fosfina voluminosos basados en fragancias.....	203
7.1 Introducción.....	203
7.2 Síntesis de las fosfinas 20a y 20b	204
7.3 Síntesis del complejo paladio-fosfina 20a	215
7.4 Resultados catalíticos	218
7.4.1 Reacción de telomerización.....	218
7.4.2 Reacción de acoplamiento cruzado Buchwald-Hartwig.....	221
7.4.3 Reacción de acoplamiento cruzado Suzuki.....	223
7.5 Conclusiones.....	226
7.6 Referencias.....	227
8. Conclusiones generales.....	231
Resúmenes de la tesis.....	235
Publicaciones.....	243

