



---

# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1. Química verde .....	5
1.2. Catálisis .....	7
1.2.1. Catálisis homogénea .....	8
1.2.2. Catálisis heterogénea .....	8
1.3. Paladio .....	10
1.3.1. Definición, breve historia y propiedades fisicoquímicas de Pd .....	10
1.3.2. Principales usos del Pd .....	11
1.3.2.1. Pd como catalizador en química fina .....	12
1.4. Bibliografía .....	14
<b>Capítulo 2. Objetivos</b> .....	21
<b>Capítulo 3. Materiales y métodos</b> .....	25
3.1. Consideraciones generales .....	29
3.2. Técnicas instrumentales .....	29
<b>Capítulo 4. Síntesis de imidazol-2-onas mediante una ciclación deshidrogenativa entre ureas y 1,2-dioles catalizada por nanopartículas de Pd estabilizadas sobre alúmina.</b> 36	
4.1. Introducción .....	41
4.1.1. Procesos de préstamo de hidrógeno o deshidrogenación sin aceptor para la síntesis de <i>N</i> -heterociclos .....	41
4.1.2. Síntesis de imidazol-2-onas .....	45
4.1.3. Síntesis de <i>N</i> -heterociclos mediante procesos de AD partiendo de dioles y/o ureas mediada por catalizadores heterogéneos .....	48
4.2. Objetivos .....	53
4.3. Resultados y discusión .....	54
4.3.1. Estudio de la influencia del metal en la reacción .....	54

---

4.3.2. Optimización de las condiciones de reacción .....	55
4.3.3. Estudio cinético de la reacción.....	58
4.3.4. Estudio mecanístico de la reacción .....	61
4.3.5. Optimización y caracterización de los catalizadores de Pd.....	65
4.3.6. Comparación de la actividad catalítica del material [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] con otros catalizadores comerciales .....	82
4.3.7. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reutilizabilidad del sistema [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ].....	84
4.3.8. Estudio de la generalidad de la reacción con el sistema [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] .....	89
4.3.9. Evaluación de la influencia de especies de Zn en la reacción .....	91
4.3.10. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reutilizabilidad de los sistemas catalíticos [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]-ZnO y [Pd(5%)-Zn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] .....	100
4.3.11. Estudio de la generalidad de la reacción con el sistema [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]-ZnO.	103
4.3.12. Mecanismo de reacción propuesto.....	105
4.4. Conclusiones .....	111
4.5. Sección experimental .....	113
4.5.1. Síntesis y caracterización de los materiales .....	113
4.5.1.1. Síntesis de los materiales .....	113
4.5.1.2. Caracterización de los materiales .....	115
4.5.2. Procedimientos experimentales .....	131
4.5.2.1. Procedimiento general para llevar a cabo la reacción de ciclación deshidrogenativa entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 3,4-dihidroxi-1-buteno ( <b>2</b> ) para la síntesis de 1,3-diciclohexil-4-etil-1 <i>H</i> -imidazol-2(3 <i>H</i> )-ona ( <b>3</b> ) .....	131
4.5.2.2. Procedimiento general para llevar a cabo la reacción de ciclación deshidrogenativa entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 1,2-pentanodiol ( <b>20</b> ) para la síntesis de 1,3-diciclohexil-4-propil-1 <i>H</i> -imidazol-2(3 <i>H</i> )-ona ( <b>21</b> ).....	131

---

4.5.2.3. Procedimiento general para llevar a cabo los estudios cinéticos de la reacción entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 3,4-dihidroxi-1-buteno ( <b>2</b> ) o la 1-hidroxibutan-2-ona ( <b>6</b> ).....	131
4.5.2.4. Procedimiento general para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción de ciclación deshidrogenativa entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 1,2-pentanodiol ( <b>20</b> ).....	132
4.5.2.5. Procedimiento para llevar a cabo la reutilización del material de [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] en la reacción de ciclación deshidrogenativa entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 3,4-dihidroxi-1-buteno ( <b>2</b> ).....	132
4.5.2.6. Procedimiento para llevar a cabo la reutilización del sistema [Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]-ZnO o [Pd(5%)-Zn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] en la reacción de ciclación deshidrogenativa entre la <i>N,N'</i> -diciclohexilurea ( <b>1</b> ) y el 1,2-pentanodiol ( <b>20</b> ) .....	133
4.5.2.7. Procedimiento general para llevar a cabo la síntesis de <i>N,N'</i> -dibencilureas .....	133
4.5.2.8. Procedimiento para llevar a cabo la síntesis de la <i>N,N'</i> -diisopropilurea ( <b>50</b> ) .....	134
4.5.2.9. Procedimiento general para la síntesis de 1,2-dioles.....	134
4.5.3. Datos de caracterización de los productos aislados .....	136
4.6. Bibliografía .....	150
<b>Capítulo 5. Síntesis de propiolamidas mediante aminocarbonilación oxidativa de alquinos con aminas y CO/O<sub>2</sub> catalizada por nanopartículas de Pd soportadas sobre derivados de LDH.....</b>	<b>164</b>
5.1. Introducción .....	169
5.1.1. Principales usos de las propiolamidas .....	169
5.1.2. Síntesis de propiolamidas .....	171
5.1.2.1. Síntesis de propiolamidas mediante métodos no catalíticos.....	171
5.1.2.2. Síntesis de propiolamidas mediante métodos generales catalíticos ..	173
5.1.2.2.1. Síntesis de propiolamidas mediante reacciones catalíticas de aminocarbonilación.....	176

---

5.1.3. Materiales LDH como soportes básicos en catálisis heterogénea .....	184
5.2. Objetivos .....	189
5.3. Resultados y discusión .....	190
5.3.1. Estudio de la influencia del soporte en la reacción.....	190
5.3.2. Optimización de las condiciones de reacción .....	192
5.3.3. Optimización y caracterización de los catalizadores de Pd soportados sobre matrices derivadas de LDH.....	198
5.3.3.1. Evaluación de la influencia de la relación molar [Mg/Al] en el soporte LDH.....	216
5.3.4. Estudio de la influencia del co-oxidante en el proceso de aminocarbonilación .....	221
5.3.5. Comparación de la actividad catalítica entre el material [Pd(0.75%)/Mg <sub>3</sub> Al-LDH]-300 y [Pd/C]-comercial.....	222
5.3.6. Estudio cinético y mecanístico de la reacción .....	224
5.3.7. Mecanismo de reacción propuesto.....	236
5.3.8. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reutilizabilidad del sistema [Pd(0.75%)/Mg <sub>3</sub> Al-LDH]-300 y [Pd(0.75%)/Mg <sub>3</sub> Al-LDH]-300(D).....	238
5.3.9. Estudio de la generalidad de la reacción.....	241
5.4. Conclusiones .....	249
5.5. Sección experimental .....	250
5.5.1. Síntesis y caracterización de los materiales .....	250
5.5.1.1. Síntesis de los materiales .....	250
5.5.1.2. Procedimiento general para la síntesis de las LDH .....	251
5.5.1.3. Caracterización de los materiales .....	253
5.5.1.4. Perfiles cinéticos de la reacción .....	265
5.5.1.5. Test de filtrado del catalizador de [Pd(0.75%)/Mg <sub>3</sub> Al-LDH]-300.....	268
5.5.1.6. Análisis de <sup>1</sup> H-RMN en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> a diferentes temperaturas.....	269

---

5.5.2. Procedimientos experimentales .....	272
5.5.2.1. Procedimiento general para llevar a cabo la reacción de aminocarbonilación oxidativa entre el fenilacetileno ( <b>55</b> ) y la <i>N</i> -metilanilina ( <b>56</b> ) en presencia de una mezcla de CO/O <sub>2</sub> para la síntesis de <i>N</i> -metil- <i>N</i> ,3-difenilpropiolamida ( <b>57</b> ).....	272
5.5.2.2. Procedimiento general para llevar a cabo los estudios cinéticos de la reacción de aminocarbonilación oxidativa entre el fenilacetileno ( <b>55</b> ) y la <i>N</i> -metilanilina ( <b>56</b> ) en presencia de una mezcla de CO/O <sub>2</sub> .....	272
5.5.2.3. Procedimiento para llevar a cabo la reutilización del sistema [Pd(0.75%)/Mg <sub>3</sub> Al-LDH]-300 en la reacción de aminocarbonilación oxidativa entre el fenilacetileno ( <b>55</b> ) y la <i>N</i> -metilanilina ( <b>56</b> ) en presencia de una mezcla de CO/O <sub>2</sub> . .....	273
5.5.3. Datos de caracterización de los productos aislados. ....	274
5.6. Bibliografía .....	300
<b>Capítulo 6. Inmovilización de complejos de Pd sobre materiales de tipo grafeno y estudio de su actividad catalítica en la semi-hidrogenación de alquinos .....</b>	<b>322</b>
6.1. Introducción .....	328
6.1.1. Grafeno .....	329
6.1.1.1. Principales propiedades y usos del grafeno .....	329
6.1.1.2. Principales procedimientos de síntesis del grafeno .....	331
6.1.1.2.1. Síntesis de OG mediante el método de Hummers mejorado	333
6.1.1.2.2. Reducción de OG a OGr.....	335
6.1.1.3. Uso del grafeno en catálisis.....	336
6.1.1.3.1. Funcionalización mediante interacciones no covalentes de materiales grafénicos con complejos metálicos y su uso en catálisis ....	338
6.1.2. Complejos metálicos de Pd con fenantrolina y dipiridofenazina .....	343
6.1.3. Reacción de semi-hidrogenación de alquinos catalizada por Pd .....	345
6.1.3.1. Uso de ligandos nitrogenados quelantes de metales como catalizadores de la reacción de reducción de alquinos.....	347

---

6.1.3.2. Materiales basados en matrices gráficas como catalizadores de la reacción de reducción de alquinos .....	349
6.2. Objetivos .....	351
6.3. Resultados y discusión .....	352
6.3.1. Síntesis y caracterización de los complejos de [Pd-Phen] y [C1].....	352
6.3.2. Síntesis y caracterización de los materiales de tipo grafeno .....	358
6.3.2.1 Síntesis y caracterización de OG y OGr .....	358
6.3.2.2. Síntesis y caracterización de los materiales híbridos obtenidos tras la inmovilización de complejos de Pd sobre matrices gráficas mediante interacciones no covalentes.....	365
6.3.2.2.1. Síntesis y caracterización de [Pd-Phen/OGr-C] .....	365
6.3.2.2.2. Síntesis y caracterización de [C1/OGr-C].....	375
6.3.2.2.3. Optimización de la síntesis de [Pd-Phen/OGr-C].....	379
6.3.3. Estudio de la reacción de semi-hidrogenación de alquinos catalizada por materiales gráficas con complejos de Pd estabilizados en su superficie .....	385
6.3.3.1. Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de [Pd-Phen] y [C1] .....	385
6.3.3.2. Evaluación de la actividad catalítica de [Pd-Phen/OGr-C] y [C1/OGr-C] .....	387
6.3.3.2.1. Optimización de las condiciones de reacción con el material de [Pd-Phen/OGr-C].....	390
6.3.3.2.2. Cálculo de la energía de activación .....	394
6.3.3.2.3. Estudio de la actividad catalítica de la serie de materiales de tipo grafeno con especies de [Pd-Phen] estabilizadas en su superficie .....	396
6.3.3.2.4. Comparación de la actividad catalítica del material de [Pd-Phen/OGr-C] con otros catalizadores comerciales .....	399
6.3.3.2.5 Experimentos mecanísticos.....	403
6.3.3.2.6. Mecanismo de reacción propuesto.....	412

---

6.3.3.2.7. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reutilizabilidad del sistema de [Pd-Phen/OGr-C] .....	415
6.3.3.2.8. Estudio de la generalidad de la reacción .....	418
6.4. Conclusiones .....	422
6.5. Sección experimental .....	424
6.5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos y complejos de Pd .....	424
6.5.1.1. Síntesis del complejo de [Pd-Phen] .....	424
6.5.1.2. Síntesis del ligando L1 .....	424
6.5.1.3. Síntesis del complejo [C1] .....	425
6.5.1.4. Síntesis del complejo [(Phen)Pd(dba)] .....	425
6.5.1.5. Caracterización de los ligandos y complejos de Pd .....	426
6.5.2. Síntesis y caracterización de los materiales .....	428
6.5.2.1. Síntesis de los materiales de tipo grafeno .....	428
6.5.2.1.1. Síntesis de OG .....	428
6.5.2.1.2. Síntesis de OGr-N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	429
6.5.2.1.3. Síntesis de OGr-t .....	429
6.5.2.2. Síntesis de los materiales [complejo de Pd/matriz grafénica] .....	429
6.5.2.3. Caracterización de los materiales .....	431
6.5.3. Procedimientos experimentales catalíticos .....	446
6.5.3.1. Procedimiento para llevar a cabo la reacción de semi-hidrogenación de 4-octino ( <b>120</b> ) catalizada por el complejo de [Pd-Phen] .....	446
6.5.3.2. Procedimiento para llevar a cabo la reacción de semi-hidrogenación de 4-octino ( <b>120</b> ) catalizada por el material de [Pd-Phen/OGr-C] .....	446
6.5.3.3. Procedimiento para llevar a cabo la reutilización del sistema [Pd-Phen/OGr-C] en la reacción de semi-hidrogenación de 4-octino ( <b>120</b> ) .....	446
6.5.4. Cálculo estimado de la $K_a$ entre [Pd-Phen] y las moléculas test pireno y fenazina .....	447



6.5.5. Cálculo de la energía de activación aparente ( $E_a$ ) .....	452
6.5.6. Perfiles cinéticos de la reacción .....	454
6.6. Bibliografía .....	457
<b>Capítulo 7. Conclusiones generales .....</b>	<b>484</b>

