

# Índice.

---



|  |    |
|--|----|
| Capítulo 1. Introducción general .....   | 1  |
| 1.1. Catálisis. ....   | 3  |
| 1.1.1. Catálisis homogénea. ....   | 5  |
| 1.1.2 Catálisis heterogénea.....   | 5  |
| 1.1.3. Catálisis enzimática. ....  | 6  |
| 1.2. Átomos aislados como catalizadores.....   | 7  |
| 1.3. Alquinos.....   | 9  |
| 1.3.1. Rutas sintéticas para formar alquinos. ....   | 11 |
| 1.3.1.1. Doble eliminación de 1,2-dihaloalcanos.....   | 11 |
| 1.3.1.2. Alquilación de aniones alquínico. ....  | 12 |
| 1.3.1.3. Homologación Seyferth-Gilbert. ....   | 14 |
| 1.3.1.4. Reacción de Corey-Fuchs. ....   | 15 |
| 1.3.2. Moléculas que se sintetizan a partir de alquinos. ....  | 15 |
| 1.3.2.1. Hidrogenación de alquinos para obtener alquenos y alcanos.<br>.....   | 16 |
| 1.3.2.2. Hidratación de alquinos para obtener cetonas. ....  | 17 |
| 1.3.2.3. Halogenación para obtener haloalcanos o haloalquenos. .   | 17 |
| 1.3.2.4. La ozonólisis de alquinos para obtener ácidos carboxílicos.<br>.....  | 19 |
| 1.3.3 Antecedentes de formación de alquinos a partir de alquenos. .  | 19 |
| 1.3.3.1. Activación inducida por cloruro férrico de peróxido de<br>hidrógeno para la epoxidación de alquenos y monooxigenación de<br>sustratos orgánicos en acetonitrilo. .... | 22 |

|   |    |
|---|----|
| 1.3.3.2. Síntesis selectiva de alquinos mediante deshidrogenación catalítica de alquenos sobre acetato de paladio soportado sobre un polímero en fase líquida. ....                               | 22 |
| 1.3.3.3. Formación directa de triples enlaces a partir de dobles enlaces con <i>tert</i> -butóxido de potasio en dimetilformamida que contiene trazas de oxígeno. ....                            | 23 |
| 1.4. Referencias.....   | 24 |
| Capítulo 2. Objetivos.....  | 29 |
| Capítulo 3. Nueva ruta sintética de alquinos a partir de alquenos con catalizadores de plata .....  | 33 |
| 3.1. Introducción.....  | 35 |
| 3.1.1. Plata (Ag).....  | 35 |
| 3.1.1.1. Plata como catalizador.....  | 35 |
| 3.1.2. Estructuras metalorgánicas (MOFs).....   | 36 |
| 3.1.2.1. Aplicaciones de las estructuras metalorgánicas (MOFs). ...   | 38 |
| 3.2. Resultados.....  | 39 |
| 3.2.1. Catálisis homogénea.....   | 39 |
| 3.2.1.1. Optimización de los parámetros de reacción del acoplamiento cruzado oxidativo de estireno (1a) con benzenosulfonato de sodio (2) para la formación del intermedio vinilsulfona (3a)..... | 40 |
| 3.2.1.2. Optimización de los parámetros de reacción en la formación de alquinos (4) mediante la eliminación del grupo sulfona en vinilsulfonas (3).....   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.1.3. Unificación de las etapas de reacción estudiadas para obtener alquinos (4) en un solo paso. ....            | 44 |
| 3.2.2. Catálisis heterogénea.....  | 48 |
| 3.2.2.1. Elección del MOF. ....  | 48 |
| 3.2.2.2. Determinación de la estructura cristalina del nuevo material $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}^0_2@\text{MOF}$ ..... | 49 |
| 3.2.2.3. Unificación de las etapas de reacción estudiadas para obtener alquinos en un solo paso.....                 | 52 |
| 3.2.2.4. Alcance de la reacción.....   | 53 |
| 3.2.2.5. Pruebas de lixiviación y reutilización de $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}^0_2@\text{MOF}$ . ..                     | 54 |
| 3.2.2. Estudio mecanístico. ....   | 59 |
| 3.2.2.1. Ecuación de velocidad.....  | 59 |
| 3.2.2.2. Gráficas Hammett. ....  | 62 |
| 3.2.2.3. EPR (electron paramagnetic resonance). ....   | 64 |
| 3.2.2.4. Efecto isotópico cinético (kinetic isotope effect, KIE). ....   | 67 |
| 3.2.2.5. Espectroscopía de absorción y de emisión (fluorescencia).68   |    |
| 3.2.2.6. Mecanismo propuesto. ....   | 69 |
| 3.3. Conclusiones. ....  | 74 |
| 3.4. Referencias.....  | 74 |
| Capítulo 4. Nuevos catalizadores de cobre para obtención de vinilsilanos   | 81 |
| 4.1. Introducción. ....  | 83 |
| 4.1.1. Cobre (Cu). ....  | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.1.1. Cobre en catálisis química. ....   | 84  |
| 4.1.2. Zeolitas. ....   | 84  |
| 4.1.2.1. Aplicaciones de las zeolitas. ....   | 85  |
| 4.2. Resultados. ....   | 86  |
| 4.2.1. Reacción de acoplamiento cruzado oxidativo entre el estireno (1a) y la fenil sulfona (2) catalizada por sales de cobre. ....     | 86  |
| 4.2.1.1. Alcance de la reacción catalizada por carbonato de cobre (II). ....  | 88  |
| 4.2.1.2. Especies activas catalíticas de plata y cobre. ....  | 89  |
| 4.2.2. Soporte de cobre en distintos materiales. ....   | 99  |
| 4.2.2.1. Zeolitas como soporte para $\text{Cu}^{2+}$ . ....   | 99  |
| 4.2.2.2. MOFs como soporte para $\text{Cu}^{2+}$ . ....   | 108 |
| 4.2.3. Alcance de la reacción con catalizadores heterogéneos. ....  | 113 |
| 4.3. Conclusiones. ....   | 114 |
| 4.4 Referencias. ....   | 115 |
| Capítulo 5. Nueva ruta sintética para la formación de alquinos con catalizador de rutenio. ....   | 121 |
| 5.1. Introducción. ....   | 123 |
| 5.1.1. Rutenio (Ru). ....   | 123 |
| 5.1.1.1. Rutenio en catálisis química. ....   | 124 |
| 5.2. Resultados. ....   | 125 |
| 5.2.1. Optimización de los parámetros de reacción de la sililación deshidrogenativa para la formación del intermedio vinilsilano (6)... | 125 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.2. Optimización de los parámetros de reacción de la deshidroeliminación oxidativa de vinilsilanos (6a) para formar alquinos (4a). ..... | 130 |
| 5.2.4. Alcance de la reacción.....  | 136 |
| 5.2.4.1. Alcance de la reacción para alquenos terminales aromáticos. ....   | 136 |
| 5.2.4.2. Alcance de la reacción para alquenos terminales alifáticos. ....   | 139 |
| 5.2.4.3. Alcance de la reacción para alquenos internos. ....  | 141 |
| 5.2.5. Alcance de la reacción para alquenos internos. ....  | 142 |
| 5.2.5.1. Reacción de metátesis olefínica.....   | 142 |
| 5.2.5.2. Reacción de borilación.....  | 147 |
| 5.2.6. Mecanismo de reacción. ....  | 149 |
| 5.2.6.1. Especie activa del catalizador .....   | 149 |
| 5.2.6.2. Pruebas para la obtención del mecanismo de reacción ...  | 154 |
| 5.3 Conclusiones .....  | 168 |
| 5.4 Referencias.....  | 169 |
| Capítulo 6. Materiales y métodos .....  | 175 |
| 6.1. General.....   | 177 |
| 6.2. Técnicas instrumentales. ....  | 177 |
| 6.3. Procedimientos experimentales. ....  | 180 |
| 6.3.1. Capítulo 3. Nueva ruta sintética de alquinos con catalizadores de plata .....  | 181 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.3.2. Capítulo 4. Nuevos catalizadores de cobre para obtención de vinilsilanos.....   | 185 |
| 6.3.3. Capítulo 5. Nueva ruta sintética de alquinos con un catalizador de rutenio..... | 188 |
| 6.4. Caracterización de compuestos orgánicos. ....                                     | 191 |
| 6.5. Referencias.....  | 210 |
| Capítulo 7. Conclusiones generales .....   | 211 |
| Resúmenes de la tesis .....  | 215 |
| Publicaciones .....  | 227 |