

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.....	1
1. 1. El papel de la química en la situación medioambiental actual.....	5
1.2. Catálisis en procesos químicos	8
1.2.1. Contexto histórico	8
1.2.2. Concepto y fundamento.....	11
1.2.3. Clasificación de procesos catalíticos: catálisis homogénea, heterogénea y enzimática	13
1.2.3.1. El concepto de catálisis homogénea.....	13
1.2.3.2. El concepto de catálisis heterogénea	14
1.2.4. Materiales heterogéneos multifuncionales basados en especies metálicas soportadas sobre matrices sólidas.....	16
1.2.4.1. Efecto del tamaño de las especies metálicas: nanopartículas, clústeres y átomos aislados	16
1.2.4.2. Soportes no inocentes.....	18
1.2.4.3. Concepto de catálisis bimetálica	22
1.3. Procesos hidrogenativos de derivados de ácido carboxílico	23
1.3.1. Conceptualización: accesibilidad y reactividad.....	23
1.3.2. Procesos de hidrogenación simple y funcionalización hidrogenativa	25
1.3.3. Imidas cíclicas como sustratos de partida en procesos de hidrogenación catalítica	28
1.3.3.1. Formación de ω -hidroxilactamas mediante la hidrogenación parcial selectiva del enlace (C=O) de ftalimidas	31
1.3.3.2. Formación de isoindolinonas y aminas cíclicas mediante la hidrogenación desoxigenativa del enlace (C=O) de ftalimidas (ruptura C-O)..	34
1.3.3.3. Formación de derivados tipo alcohol-amida, amidas, dioles y aminas mediante la hidrogenólisis del enlace (C-N) de ftalimidas	37
1.3.3.4. Formación <i>one-pot</i> de isoindolinonas sustituidas en posición C3 mediante la funcionalización hidrodeseoxigenativa en presencia de <i>O</i> - y <i>N</i> -nucleófilos.....	40
1.4. Diseño de sistemas heterogéneos multifuncionales para procesos de hidrogenación desoxigenativa de derivados de ácido carboxílico	42

1.4.1. Nanomateriales basados en Ag o Re para procesos de hidrogenación de derivados de ácido carboxílico	48
1.5. Bibliografía	54
Capítulo 2. Objetivos generales.....	71
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	77
3.1. Consideraciones generales	81
3.1.1. Procedimiento general para la síntesis de materiales.....	81
3.1.2. Procedimientos experimentales de las reacciones de hidrogenación.....	81
3.2. Técnicas instrumentales.....	82
3.2.1. Técnicas de caracterización de materiales sólidos.....	82
3.2.2. Técnicas de monitorización de pruebas catalíticas y caracterización de compuestos orgánicos.....	86
3.3. Bibliografía	89
Capítulo 4. Síntesis de lactamas mediante un proceso de hidrogdesoxigenación selectivo de imidas cíclicas a catalizado por un nanomaterial basado en Ag y Re	91
4.1. Introducción.....	95
4.2. Objetivos	98
4.3. Resultados y discusión.....	100
4.3.1. Optimización de los componentes del material nanoestructurado de tipo $[M^1M^2/Al_2O_3]$	100
4.3.1.1. Estudio de la combinación bimetálica en nanomateriales de tipo $[M^1M^2_x/Al_2O_3]$	101
4.3.1.2. Estudio del soporte en nanomateriales de tipo $[AgRe_x/soporte]$	105
4.3.2. Optimización de otros parámetros catalíticos	107
4.3.2.1. Estudio de la influencia del tratamiento térmico aplicado en la síntesis del nanomaterial $[AgRe_{1,4}/Al_2O_3]$	107
4.3.2.2. Estudio del efecto del disolvente.....	111

4.3.2.3. Estudio de la carga metálica del nanomaterial [Ag _x Re _y /Al ₂ O ₃] manteniendo una relación molar teórica (y/x = 2)	112
4.3.3. Estudios de cooperatividad Ag-Re	114
4.3.4. Estudio de la influencia de la relación molar Ag/Re en la actividad catalítica de nanomateriales de tipo [AgRe _x /Al ₂ O ₃]	118
4.3.5. Caracterización extensiva del origen de la cooperatividad entre Ag y Re: discusión de relaciones composición-estructura-reactividad.....	127
4.3.5.1. Propiedades fisicoquímicas generales de nanomateriales seleccionados (acidez, área superficial y reducibilidad)	127
4.3.5.2. Componentes específicos constituyentes de los materiales, desde el interior a la superficie	134
4.3.6. Definición de los posibles sitios activos e inactivos en los nanomateriales [AgRe _x /Al ₂ O ₃].....	183
4.3.7. Hipótesis mecanística para el proceso de hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1) con el material [AgRe/Al ₂ O ₃].....	188
4.3.8. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reutilizabilidad del material nanoestructurado [AgRe/Al ₂ O ₃].....	189
4.3.9. Estudio comparativo de la actividad catalítica de nuestro material óptimo con otros sistemas nanoestructurados reportados como activos para procesos de hidrogenación de derivados de ácido	195
4.3.10. Estudio del alcance y limitaciones de la metodología de hidrogenación de imidas cíclicas con el sistema nanoestructurado [AgRe/Al ₂ O ₃]	198
4.3.10.1. Preparación de imidas cíclicas a partir de anhídridos y aminas	198
4.3.10.2. Hidrogenación de imidas cíclicas simétricas catalizada por el nanomaterial [AgRe/Al ₂ O ₃]	201
4.3.10.3. Hidrogenación de imidas cíclicas asimétricas catalizada por el nanomaterial [AgRe/Al ₂ O ₃]	207
4.4. Conclusiones	212
4.5. Sección experimental.....	215
4.5.1. Síntesis y caracterización de los materiales.....	215
4.5.1.1. Metodología general para la síntesis de los materiales	215
4.5.1.2. Metodologías específicas para la síntesis de los materiales	215
4.5.1.3. Metodología para la síntesis de materiales catalíticos seleccionados previamente descritos como selectivos para procesos de hidrogenación de derivados de ácido carboxílico.....	218
4.5.2. Procedimientos experimentales	219
4.5.2.1. Estudio catalítico de la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1) o 3-hidroxi-2-metilisoindolinona (2).....	219

4.5.2.2. Estudio cinético de la reacción de hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1) o 3-hidroxi-2-metilisoindolinona (2)	220
4.5.2.3. Estudio de la heterogeneidad del material [AgRe/Al ₂ O ₃] en la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1)	220
4.5.2.4. Estudio de la reutilizabilidad del material [AgRe/Al ₂ O ₃] en la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1)	221
4.5.2.5 Síntesis de imidas cíclicas.....	222
4.5.3. Descripción de los compuestos orgánicos obtenidos	223
4.5.3.1. Imidas preparadas como sustratos de partida	223
4.5.3.2. Latamas obtenidas.....	234
4.6. Bibliografía	270

Capítulo 5. Obtención de ω-hidroxilactamas mediante un proceso de hidrogenación selectivo de ftalimidias catalizado por el sistema nanoestructurado [Ag/Al₂O₃]..... 285

5.1. Introducción.....	289
5.2. Objetivos	295
5.3. Resultados y discusión.....	297
5.3.1. Optimización de las condiciones de reacción	297
5.3.2. Optimización de las propiedades catalíticas del sistema [M/soporte]	300
5.3.2.1. Estudio de la influencia de la naturaleza del metal en la actividad catalítica: evaluación de sistemas de tipo [M(x%)/Al ₂ O ₃]	300
5.3.2.2. Estudio de la influencia de la naturaleza del soporte en la actividad catalítica: evaluación de sistemas de tipo [Ag(x%)/soporte]	303
5.3.2.3. Estudio de la influencia del tratamiento térmico aplicado en la síntesis del material en la actividad catalítica del sistema [Ag(4.2%)/Al ₂ O ₃]	306
5.3.2.4. Estudio de la influencia de la carga metálica en la actividad catalítica	317
5.3.3. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reusabilidad del sistema catalítico [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃].....	331
5.3.4. Estudio de la generalización de la metodología de hidrogenación de ftalimidias en presencia del nanomaterial [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃].....	339
5.3.5. Hipótesis del mecanismo de reacción implicado	343
5.4. Conclusiones	347

5.5. Sección experimental.....	349
5.5.1. Síntesis y caracterización de los materiales.....	349
5.5.1.1. Proceso general de síntesis de los materiales	349
5.5.1.2. Proceso específico de síntesis de los materiales.....	349
5.5.2. Procedimientos experimentales de reacción.....	350
5.5.2.1. Procedimiento general para el estudio catalítico de la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1) en presencia de materiales de tipo [M(x%)/soporte].....	350
5.5.2.2. Procedimiento general para el estudio cinético de la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1) en presencia de materiales de tipo [Ag(x%)/Al ₂ O ₃].....	351
5.5.2.3. Procedimiento general para el estudio de la heterogeneidad del sistema [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃] en la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1)	351
5.5.2.4. Procedimiento general para el estudio de la reusabilidad del sistema [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃] en la hidrogenación de <i>N</i> -metilftalimida (1)	352
5.5.3. Descripción de los compuestos orgánicos obtenidos.....	352
5.6. Bibliografía	362

Capítulo 6. Funcionalización hidrogenativa *one-pot* de ftalimidias con *O*-, *N*- y *C*- nucleófilos catalizada por el sistema sólido [Ag/Al₂O₃]-[HBETA]

6.1. Introducción.....	373
6.2. Objetivos	379
6.3. Resultados y discusión.....	382
6.3.1. Estudios para el desarrollo de un sistema catalítico composite tipo [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[Zeolita].....	382
6.3.1.1. Influencia de la naturaleza de la zeolita en la actividad del sistema catalítico composite [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[Zeolita]	385
6.3.2. Estudio de la actividad catalítica de nanomateriales [Ag(x%)/zeolita]	392
6.3.3. Estudios cinéticos para el proceso de butoxilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) con BuOH en presencia del sistema catalítico [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA].....	393
6.3.4. Estudio de la naturaleza heterogénea y de la reusabilidad del sistema catalítico composite [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA]	395
6.3.5. Estudio de la generalización de la reacción para la funcionalización hidrogenativa de ftalimidias con diversos nucleófilos en presencia del sistema [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA].....	403

6.3.5.1. Alcoxilación hidrogenativa de ftalimidas empleando alcoholes como nucleófilos (formación de nuevos enlaces C-O)	403
6.3.5.2. Aminación hidrogenativa de ftalimidas empleando aminas (o nitrobenzenos) como nucleófilos (formación de nuevos enlaces C-N)	406
6.3.5.3. (Hetero)arilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) (tipo Friedel-Crafts) empleando sustratos (hetero)aromáticos como nucleófilos (formación de nuevos enlaces C-C)	409
6.3.6. Propuesta mecanística para la funcionalización hidrogenativa de ftalimidas con nucleófilos en presencia del sistema catalítico composite [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA]	412
6.4. Conclusiones	414
6.5. Sección experimental.....	416
6.5.1. Síntesis de los materiales	416
6.5.2. Procedimientos experimentales de reacción	417
6.5.2.1. Procedimiento general para el estudio catalítico de la butoxilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) con BuOH en presencia del sistema [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA]	417
6.5.2.2. Procedimiento general para el estudio cinético de la butoxilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) con BuOH en presencia del sistema [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA]	418
6.5.2.3. Procedimiento para el estudio de la heterogeneidad del sistema catalítico [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA] en la butoxilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) con BuOH	418
6.5.2.4. Procedimiento para el estudio de la reusabilidad del sistema catalítico [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA] en la butoxilación hidrogenativa de <i>N</i> -metilftalimida (1) con BuOH	419
6.5.2.5. Procedimiento general para el estudio de generalización de la reacción de funcionalización hidrogenativa de ftalimidas con diversos tipos de nucleófilos en presencia del sistema catalítico [Ag(12.5%)/Al ₂ O ₃]-[HBETA]	419
6.5.3. Descripción de los compuestos orgánicos obtenidos	420
6.6. Bibliografía	438
Capítulo 7. Conclusiones generales.....	447