

Índice

CAPÍTULO I: Introducción	1
1.1.- Desarrollo Sostenible	1
1.2.- Química Verde	2
1.3.- Química Fina	5
1.4- Catálisis, Catalizadores y Procesos	7
1.5.- Otras alternativas catalíticas: Líquidos iónicos	9
1.5.1.- Breve desarrollo histórico	9
1.5.2.- Síntesis de Líquidos iónicos	15
1.5.2.1.- Reacciones de cuaternización	15
1.5.2.2.- Reacciones de intercambio aniónico	18
- Con ácidos de Lewis	
- Metátesis de aniones	
1.5.3.- Síntesis “a la carta” de líquidos iónicos	21
1.5.3.1.- Proceso general de síntesis de TSILs	22
- Cationes funcionalizados: Ejemplos y usos	23
- Aniones funcionalizados	24
- Líquidos iónicos bifuncionales	25
1.5.4.- Reciclado de LI	26
1.5.5.- Propiedades Físico-Químicas de los LI	27
1.5.5.1.- Coloración	27
1.5.5.2.- Punto de Fusión	28
1.5.5.3.- Estabilidad térmica y Presión de vapor	30
1.5.5.4.- Densidad	30
1.5.5.5.- Viscosidad	31
1.5.5.6.- Solubilidad, miscibilidad y solvatación	32
1.5.5.7.- Potencial electroquímico y conductividad	33
1.5.5.8.- Toxicidad	34
1.5.6.- Aplicaciones de los LI	34
1.5.6.1- Líquidos iónicos en la industria	34
1.5.6.2.- Otras aplicaciones de LI	38
Líquidos iónicos en investigación	38
1.5.6.2.1.- Biocatálisis	38
1.5.6.2.2.- Síntesis de Polímeros	39
1.5.6.2.3.- Síntesis Inorgánica	41
1.5.6.2.4- Síntesis Orgánica	42
CAPÍTULO II: Objetivos	55

CAPÍTULO III: Transposición de Beckmann con líquidos iónicos 57

3.1.- Introducción	59
3.1.1.- Transposición de Beckmann. Historia de un proceso	59
3.1.2.- Mecanismo de la transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima	64
3.2.- Obtención de ω -lauro lactama. Transposición de Beckmann	65
3.2.1.- Influencia del líquido iónico empleado	65
3.2.2.- Estudios realizados por RMN	68
3.2.3.- Optimización de las condiciones de reacción	75
- Variación de la temperatura de reacción	
- Variación de la concentración de oxima	
3.2.4.- Reusos de los líquidos iónicos	78
3.3.- Conclusiones	79

CAPÍTULO IV: Síntesis y caracterización del material híbrido Polioxometalato-Líquido iónico-Paladio (POM-IL-Pd) 81

4.1.- Introducción	83
4.1.1.- Materiales híbridos orgánico-inorgánicos	83
4.1.2.- Reacciones de acoplamiento Carbono-Carbono	86
4.1.3.- Reacción de Heck	88
4.2.- Caracterización del material POM-IL-Pd	90
4.2.1.- Por microscopía electrónica	90
4.2.2.- Por espectroscopía de absorción de rayos X	93
4.3.- Estudio de la actividad catalítica del material POM-IL-Pd	101
4.3.1.- Estudio de la influencia del disolvente y del lixiviado del metal	103
4.3.2.- Estudio de la estabilidad del catalizador	106
4.4.- Conclusiones	108

CAPÍTULO V: Líquidos iónicos con bifuncionalidad ácido-base como organocatalizadores en la reacción de Knoevenagel. Estudio de su aplicación en síntesis de cumarinas e iminocumarinas 109

5.1.- Introducción	111
5.1.1.- Líquidos iónicos bifuncionales. Catálisis cooperativa	113
5.2.- Resultados y discusiones	118

5.2.1.- Estudio de la actividad catalítica	118
5.2.2.- Estudio computacional del mecanismo de reacción	124
5.2.3.- Estudio cinético de la reacción	132
5.3.- Síntesis de cumarinas e iminocumarinas.....	138
5.3.1.- Introducción	138
5.3.2.- Estudio de la actividad catalítica	141
5.4.- Conclusiones	145
CAPÍTULO VI: Líquidos iónicos con bifuncionalidad ácido-base como organocatalizadores en la síntesis de <i>trans</i> -chalconas	147
6.1.- Introducción	149
6.2.- Resultados y discusiones sobre la síntesis de <i>trans</i> -chalconas	151
6.2.1.- Estudio de la actividad catalítica	151
6.2.2.- Estudio del reuso del catalizador	156
6.2.3.- Estudio computacional del mecanismo de reacción	157
6.3.- Conclusiones	169
CAPÍTULO VII: Líquidos iónicos con bifuncionalidad ácido-base como organocatalizadores en adiciones de Michael y síntesis de 1,3-dinitroalcanos en un proceso multietapa	171
7.1.- Adición de Michael	173
7.2.- Proceso multietapa	178
7.3.- Conclusiones	182
CAPÍTULO VIII: Procedimientos experimentales	185
8.1.- Reactivos	187
8.1.1.- Gases	187
8.1.2.- Disolventes	187
8.1.3.- Líquidos iónicos comerciales	188
8.1.4.- Reactivos	188
8.2.- Técnicas de caracterización	190
8.2.1.-Análisis químico	190
8.2.2.- Análisis termogravimétrico	191
8.2.3.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	192

8.2.4.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	193
8.2.5.- Técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)	194
8.2.6.- Difracción de rayos X	195
8.2.7.- Espectroscopía fotoelectrónica de absorción de rayos X: EXAFS y XANES	196
8.2.8.- Otras técnicas de caracterización	197
8.3.- Técnicas de identificación y cuantificación de productos	198
8.4.- Estudios computacionales	198
8.5.- Preparación de catalizadores	199
8.5.1.- Catalizadores derivados de sales de Keggin	199
8.5.1.1.- Síntesis de $H_5PO_4V_2Mo_{10} \cdot 27H_2O$ (POM)	
8.5.1.2.- Síntesis de $[bmim]_4HPO_4V_2Mo_{10}$ (POM-LI)	
8.5.1.3.- Síntesis de $Pd_{0,5}H_4PO_4V_2Mo_{10}$ (POM-Pd)	
8.5.1.4.- Síntesis de $[bmim]_4Pd_{0,5}H_4PO_4V_2Mo_{10}$ (POM-LI-Pd)	
8.5.2.- Líquidos iónicos bifuncionales	203
8.5.2.1.- Síntesis de Tetrafluoroborato de 1-Piperidina-1-metil-piperidinio $[Diamina-A]BF_4$	
8.5.2.2.- Síntesis de Tetrafluoroborato de 1-Piperidina-1-etil-piperidinio $[Diamina-B]BF_4$	
8.5.2.3.- Síntesis de Tetrafluoroborato de N-Metilpiperidinio $[N-Metilpiperidina]BF_4$	
8.5.2.4.- Síntesis de Cloruro de 1-Piperidina-1-metil-piperidinio $[Diamina-A]Cl$	
8.5.2.5.- Síntesis de Trifluorometanosulfonimidato de 1-Piperidina-1-metil-piperidinio $[Diamina-A]N(CF_3SO_2)_2$	
8.5.2.6.- Síntesis de Tetrafluoroborato de 1-Piperidina-1-propil-piperidinio $[Diamina-C]BF_4$	
8.6.- Procedimientos generales de reacción	205
8.6.1.- Transposición de Beckmann con L.I	205
8.6.1.1.- Síntesis de ciclododecanona oxima	
8.6.1.2.- Reacción de transposición de Beckmann A.- Procedimiento B.- Identificación de productos	
8.6.1.3.- Experimentos <i>in situ</i> en RMN de sólidos	
8.6.2.- POM-IL-Pd	208
8.6.2.1.- Reacción test: Heck A.- Procedimiento B.- Identificación de productos	

8.6.3.- Líquidos Iónicos bifuncionales	209
8.6.3.1.- Reacción de Knoevenagel	
A.1.- Procedimiento general de reacción de Knoevenagel	
A.2.- Identificación de productos	
B.1.- Procedimiento de síntesis de cumarinas e iminocumarinas	
B.2.- Identificación de productos	
8.6.3.2.- Reacción de acetalización	
A.- Procedimiento	
B.- Identificación de productos.	
8.6.3.3.- Reacción de condensación aldólica	
Síntesis de <i>trans</i> -chalconas	
A.- Procedimiento	
B.- Identificación de productos	
8.6.3.4.- Adición de Michael	
A.- Procedimiento	
B.- Identificación de productos	
8.6.3.5.- Reacciones multietapa	
A.- Procedimiento	
B.- Identificación de productos	
Anexos	221
Anexo I: Índice de figuras	223
Anexo II: Índice de tablas	228
Anexo III: Índice de Esquemas	233
Anexo IV: Abreviaturas y Acrónimos	237
Anexo V: Cálculos	241
Resúmenes	239

