

Capítulo 1. Introducción.

1.1. La catálisis por elementos metálicos: necesidad de recuperar el catalizador.

La *catálisis química* se define como el proceso donde una especie química en pequeñas cantidades acelera la reacción entre otras especies sin consumirse en el proceso. Esta definición asume que el llamado *catalizador* se mantiene inalterado y, por tanto, podría volver a ser usado en una nueva reacción. Esta aseveración es muy difícil en la práctica. La mayoría de procesos se desarrollan en un medio que incluye a reactivos y catalizador, la llamada *catálisis homogénea*.¹ El catalizador acaba mezclado con productos, subproductos y reactantes sobrantes, lo que complica su separación, que aún se hace más difícil como consecuencia de estar presente en pequeñas cantidades.²

El uso de metales como catalizadores es muy común en química orgánica.²⁻⁹ Se basa en el empleo de especies metálicas en cualquiera de sus formas químicas (elemental, sales o compuestos organometálicos) en pequeñas cantidades. Según los Prof. Zapf y Beller,¹⁰ tres puntos son de especial interés a la hora de diseñar un sistema catalítico efectivo:

- 1- Costes del metal y ligandos
- 2- Condiciones y tiempo de reacción
- 3- Reciclaje del catalizador y contaminación del producto con metal o ligandos

El uso de metales preciosos, a menudo junto a ligandos de difícil síntesis,¹¹⁻¹⁵ conduce a sistemas enormemente más efectivos que otros metales más comunes, o incluso a la obtención de productos de otra forma imposibles. Estos metales y ligandos son, en la mayoría de los casos, extremadamente contaminantes y tóxicos. El precio de estos catalizadores conjuntamente con la necesidad manifiesta de *procesos medioambientalmente respetuosos*¹⁶⁻¹⁸ hacen aconsejable buscar sistemas donde el catalizador se pueda recuperar de la mezcla de reacción. El método más sencillo consiste en depositar la especie activa (metal y/o ligando) sobre un soporte sólido que se separe de la mezcla de reacción por filtración o deposición.^{2,8,19}

Un claro ejemplo sería la síntesis orgánica basada en reacciones catalizadas por *paladio*.^{3,4,9,20,21} En la bibliografía se encuentran ejemplos de catalizadores sólidos conteniendo paladio recuperables de la mezcla de reacción.²²⁻²⁷ La catálisis por paladio, conocida desde hace más de un siglo, ha experimentado un enorme resurgir en los últimos 20 años debido a la variedad e importancia de productos obtenidos y la versatilidad en las condiciones de reacción, a menudo suaves en comparación con los

métodos clásicos. Entre ellas cabe destacar las *reacciones de acoplamiento*,^{7,28-31} una de las vías más utilizadas actualmente para la síntesis de compuestos de interés en química fina.

1.1.1. Breve historia del paladio

El Paladio es el elemento químico de número atómico 46 que se sitúa dentro del grupo de transición VIII en la tabla periódica. Su símbolo es Pd y pertenece al grupo de los conocidos elementos metálicos preciosos. Es el más barato entre estos elementos (85 eurosxKg⁻¹, frente a 220 del platino y 240 del oro, precios de Aldrich año 2004). Es tóxico y carcinógeno y muy contaminante. Una de las fuentes principales son los depósitos de sulfuros de cobre y níquel (pirrotina) de Sudbury (Ontario, Canadá). Representa el 1,5x10⁻⁶% en peso de la corteza terrestre. Fue descubierto en 1803 por el inglés William Hyde Wollaston en un mineral de platino bruto en Sudamérica. El aislamiento del paladio se hizo mediante la disolución del mineral en agua regia, neutralizando el exceso de ácido y precipitando el platino con cloruro amónico; el tratamiento de la disolución con cianuro mercuríco llevó a la obtención de cianuro de paladio que, por calentamiento, dio el *Paladio*. El nombre de paladio procede de la diosa griega de la sabiduría aplicada a cualquier arte o ciencia “Pallas”, y a que, aproximadamente en la misma fecha, se descubrió un nuevo asteroide al que se llamó “Palas”.

1.1.2. Propiedades físico-químicas

El paladio presenta las propiedades físico-químicas propias de los elementos metálicos de transición conocidos como “metales preciosos”. Un resumen de estas características figura en la tabla 1.1. El paladio tiene un aspecto y color semejantes al platino, aunque es más blanco. Es dúctil, maleable, tan duro como el platino y resiste la acción del aire a temperaturas elevadas y la del agua a cualquier temperatura. Se disuelve en disoluciones fuertemente ácidas de ácido clorídrico, nítrico o sulfúrico dando lugar a disoluciones rojas, y preferentemente con la acción combinada del nítrico y el clorídrico (agua regia).

Tabla 1.1. Características físico químicas del Paladio

Número Atómico: 46
Masa Atómica: 106,42
Número de protones/electrones: 46
Número de neutrones (Isótopo 106-Pd): 60
Estructura electrónica: [Kr] 4d¹⁰
Electrones en los niveles de energía: 2, 8, 18, 18, 0
Números de oxidación: +2, +4

Electronegatividad: 2,20
Energía de ionización (kJ.mol⁻¹): 805
Afinidad electrónica (kJ.mol⁻¹): 54
Radio atómico (pm): 137
Radio iónico (pm) (carga del ion): 82(+2), 64(+4)

Entalpía de fusión (kJ.mol⁻¹): 17,2
Entalpía de vaporización (kJ.mol⁻¹): 393,3

Punto de Fusión (°C): 1554,9
Punto de Ebullición (°C): 2963
Densidad (kg/m³): 12023; (20 °C)
Volumen atómico (cm³/mol): 8,85
Estructura cristalina: Cúbica
Color: Blanco-acerado

Su propiedad más importante es la de adsorber gases, especialmente el H₂ (hasta 900 veces su volumen a temperatura ambiente), lo que ha condicionado claramente su uso químico desde su descubrimiento.

Además del estado metálico descrito, el paladio puede prepararse³² en tres estados de división en los que se encuentran activadas sus propiedades catalíticas: el musgo de paladio,³³ que se obtiene calcinando el paladocloruro de amonio; el negro de paladio, que se origina por reducción de sus compuestos solubles con clorhidrato de hidroxilamina en medio alcalino; y el paladio coloidal,³⁴ de color rojo en suspensión acuosa, que se obtiene por reducción con hidracina o por reducción electrolítica de una sal de paladio en medio alcalino.

1.1.2.1. Propiedades redox

La estructura electrónica más externa del paladio es 5s² 4d¹⁰ y tiende a actuar con valencias +2 y +4. A diferencia del platino, en medio acuoso tiende siempre a valencia +2, que es la más estable. El potencial del sistema Pd(II)/Pd(0) es muy elevado en todo el margen de pH, sobre todo en medio ácido. Por consiguiente, el metal es muy

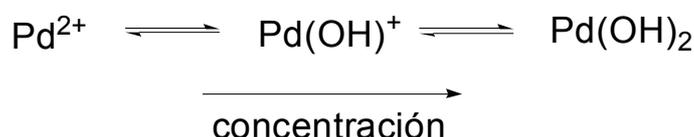
poco reductor y se disuelve con dificultad; a pesar de ello es el elemento más fácilmente oxidable entre los metales de la mena de platino: rutenio, osmio, rodio, paladio, iridio y platino.

El Pd(II) es bastante oxidante, por lo que se reduce con facilidad.

El Pd(IV), debido a su carácter muy ácido y muy oxidante, no existe en disolución acuosa.

1.1.2.2. Comportamiento ácido-base

El Pd²⁺ es un catión ácido muy hidrolizable que precipita el hidróxido Pd(OH)₂ a un pH de 0.75. Este hidróxido se redisuelve a medida que disminuye la concentración de Pd²⁺ y aumenta el pH, pasando por los diversos estados que muestra el esquema 1.1. La coloración cambia del rojo al amarillo a medida que la hidratación es menor.

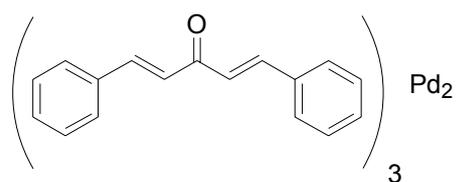


Esquema 1.1. Distintos grados de hidroxilación del Pd²⁺ en disolución acuosa dependiendo de la concentración.

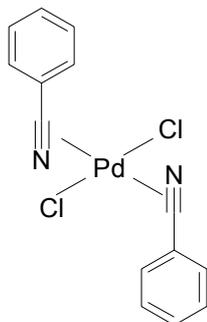
La formación de complejos clorados estabiliza considerablemente el Pd²⁺, de forma que una disolución de Pd²⁺ en HCl 1 M forma el anión PdCl₄²⁻ y no precipita el hidróxido hasta pH=6.5

1.1.2.3. Compuestos más importantes

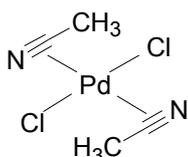
El Pd(0)³⁵ tiende a formar complejos organometálicos coordinado a dobles enlaces como el tris(dibenzilidenacetona) dipaladio (0), conocido como Pd₂dba₃, o coordinado a fosfinas como el tetraquis(trifenilfosfina) paladio (0). Las estructuras de estos complejos y otros de Pd(0) ó Pd(II) aparecen en el esquema 1.2. Cuando se utiliza en forma pura se suele emplear una dispersión en carbón activo (Pd/C) o sobre un soporte inorgánico (alúmina, carbonato cálcico) o polimérico. Todas las formas mencionadas son muy utilizadas en catálisis.



Tris(dibenzilidenacetona) dipaladio (0)



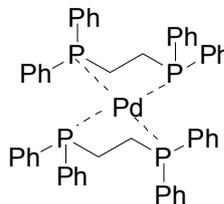
diclorobis(benzonitrilo) paladio (II)



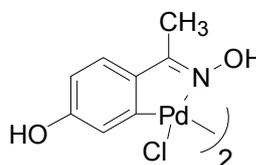
diclorobis(acetonitrilo) paladio (II)



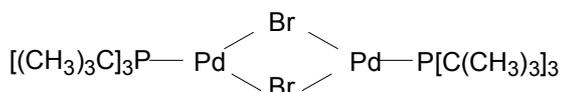
tetraquis(trifenilfosfina) paladio (0)



Bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano] paladio (0)



complejo de oxima de carbapaladaciclo (II)



di-μ-bromobis(tri-t-butilfosfino) dipaladio (I)

Esquema 1.2. Distintos catalizadores organometálicos de paladio

El Pd(II)³⁵ forma complejos muy estables con nitrato, haluros, cianuro y amoníaco; pero entre todos destacan los derivados clorados, especialmente el PdCl₂, de color pardo y fácilmente soluble en HCl diluido para formar especies del tipo PdCl₄²⁻, que precipitan en presencia de una sal alcalina (MCl) para formar sales del tipo M₂⁺(PdCl₄)²⁻ (donde M: Li, Na, K, NH₄, ...). Algunos compuestos más insolubles de Pd(II) son Pd(OH)₂, PdS, PdI₂, Pd(CN)₂ y dimetilglioximato de Pd(II).

Entre los compuestos de Pd(II) cabe destacar por su frecuencia de utilización en catálisis y por lo que nos referiremos en el presente estudio, aparte de los derivados clorados, al acetato de paladio Pd(OAc)₂, bromuro de paladio PdBr₂ y compuestos de coordinación derivados del PdCl₂, tales como el diclorobis(acetonitrilo) paladio (II) o el

diclorobis(benzonitrilo) paladio (II). Todos los compuestos mencionados son comerciales o fácilmente preparables (ver esquema 1.2).

Curiosamente, se encuentran algunos compuestos organometálicos donde la valencia formal del Pd es +1, como el di- μ -bromobis(tri-*t*-butilfosfino) dipaladio (I) (esquema 1.2).

Los compuestos de Pd(IV)³⁵ son demasiado inestables y difícilmente aislables, pero cabe destacar su forma hexaclorada [PdCl₆]²⁻, que al igual que la forma tetraclorada forma sales con muchos cationes monovalentes.

1.1.3. Aplicaciones actuales: uso como catalizador y usos industriales

La principal aplicación del paladio es su uso como catalizador, principalmente en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, debido a su capacidad de adsorber gas H₂.^{23,36,37} A temperatura ambiente el Pd absorbe hasta 900 veces su volumen de hidrógeno; posiblemente se forme PdH₂, aunque no está claro si es un verdadero compuesto. Las disoluciones coloidales de paladio absorben hasta 3000 veces su volumen de hidrógeno. Esta misma propiedad físico-química determina su uso como filtro en el escape de gases en los motores de explosión, en la llamada “fusión fría” o la purificación del propio gas H₂. La misma alta capacidad de adsorción ocurre con el monóxido de carbono, lo que ha permitido la utilización de PdCl₂ como detector de CO.

El paladio forma aleaciones dúctiles con muchos metales, siendo especialmente conocida su aleación con oro, la conocida como oro blanco, muy usual en joyería. Otras aleaciones usadas son con plata y cobre, muy duras y estables a la corrosión, frecuentes en odontología (prótesis), relojería y contactos eléctricos.

Pero, sin duda alguna, la aplicación donde el paladio es objeto de estudio desde su descubrimiento y con una mayor capacidad potencial de aplicación es la *catálisis química*. Ya desde su descubrimiento se comprobó su alta capacidad de adsorber gases, especialmente hidrógeno. Esta propiedad también es la base de su capacidad hidrogenadora, especialmente de dobles y triples enlaces C-C, con los cuales también se coordina el paladio. Esta capacidad de coordinación a enlaces insaturados de carbono condujo al descubrimiento de la actividad catalítica del paladio en el acoplamiento entre enlaces C-C con hibridación orbital sp², cuyo estudio constituye el objeto de esta tesis.³

Esta ampliación de la actividad del paladio como catalizador en reacciones de acoplamiento en química orgánica produjo una revolución en síntesis orgánica. La química fina, especialmente la industria farmacéutica, se han interesado ampliamente

por la reacción de acoplamiento catalizada por paladio desde su descubrimiento.^{10,23,31,38} Productos cuya síntesis era tremendamente costosa o simplemente imposible han sido recientemente sintetizados empleando especies de paladio como catalizador. En las figuras 1.1 y 1.2 puede observarse la evolución en el número de referencias aparecidas desde el año 2000 donde el paladio aparece como catalizador y su comparación con las referencias de otros metales típicamente usados como catalizadores en síntesis orgánica. De estas figuras se deduce que el paladio se ha convertido en el metal que ha sido objeto de mayor investigación en los últimos años, y con especial énfasis en las reacciones de acoplamiento C-C (ver gráfica insertada en figura 1.1).

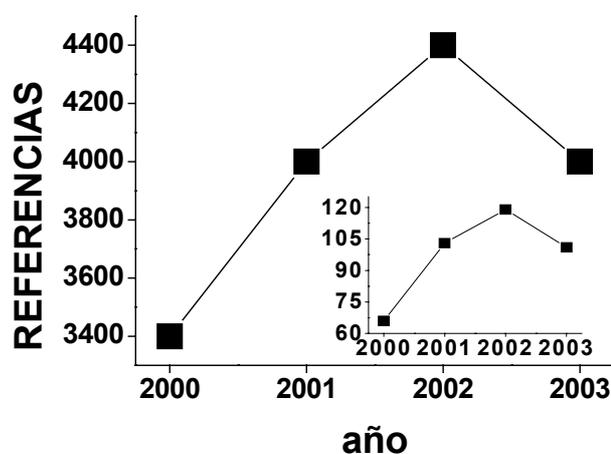


Figura 1.1. Evolución del número de trabajos publicados donde el paladio aparece como catalizador. La gráfica insertada muestra los trabajos referidos a acoplamientos C-C (Fuente: Scifinder Scholar)

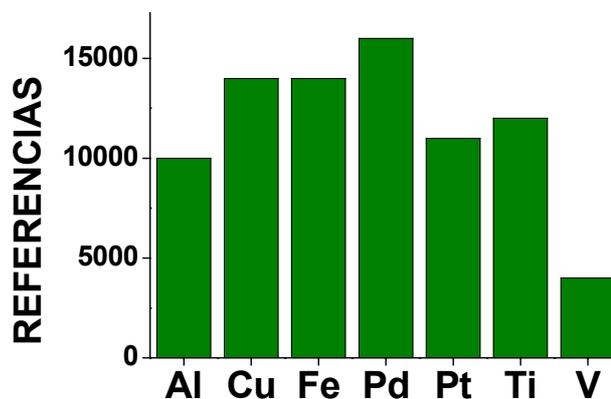


Figura 1.2. Número de trabajos publicados (años 2000-2003) para diversos metales como catalizadores (Fuente: Scifinder Scholar)

1.1.3.1. Usos industriales del paladio como catalizador en reacciones de acoplamiento C-C

Como puede observarse en la tabla 1.2²³ el número de reacciones donde interviene el paladio como catalizador, ya sea en fase homogénea o en fase heterogénea, es elevado. Más aún, en todas estas reacciones el paladio no ha podido ser sustituido por otra metal como catalizador, lo que hace sus propiedades catalíticas únicas e insustituibles.

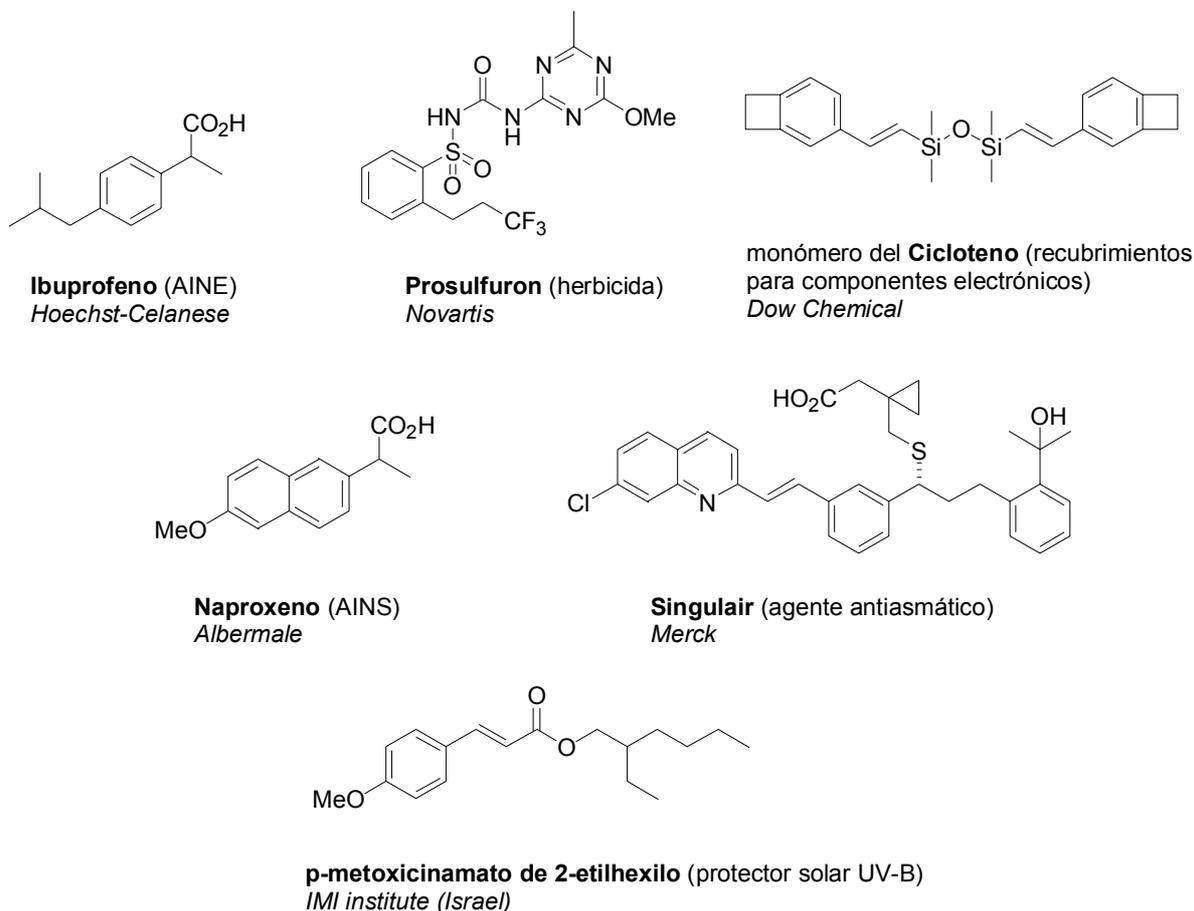
Tabla 1.2. Diferentes reacciones catalizadas por paladio donde se evalúa la frecuencia de utilización.²³

TRANSFORMACIÓN	HOMOGÉNEA	HETEROGÉNEA
Reacción de Heck	1	3
Reacción de Suzuki	1	3
Otras reacciones de acoplamiento C-C	1	3
Carbonilación de alquenos	3	4
Carbonilación de halobencenos	2	4
Carbonilación de dienos	2	-
Hidrogenación quimioselectiva	4	1
Cianación de halobencenos	3	-
Debencilación	-	1
Dimerización de dienos	2	-
Hidrogenólisis de halobencenos	-	1
Oxidación de alquenos (proceso Wacker)	1	-
Oxidación de dienos	2	-
Reducción por dadores de H	4	2
Telomerización de dienos	2	-

- 1. Amplio uso en aplicaciones sintéticas e industriales**
- 2. Amplia aplicación en síntesis**
- 3. Poca aplicación en síntesis**
- 4. Escasos ejemplos**

De la tabla se observa que muchas de estas reacciones se usan actualmente con éxito en aplicaciones industriales, mientras otras están aún en fase de desarrollo. Las tres primeras entradas de la tabla corresponden a las reacciones de acoplamiento C-C, que, aunque se usan ampliamente en producción a gran escala en el caso donde el catalizador de paladio se encuentra disuelto junto a los reactantes y el producto final (fase homogénea), no han sido llevadas a cabo en sistemas donde el catalizador se encuentre en fase sólida, cosa que sí ocurre para reacciones de hidrogenación.

Las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio constituyen una de las vías de síntesis de productos de interés en química fina. Son más de 15 los compuestos producidos a escala industrial a través de acoplamientos catalizados por paladio.^{10,38} Entre ellos cabe destacar los que aparecen en el esquema 1.3:

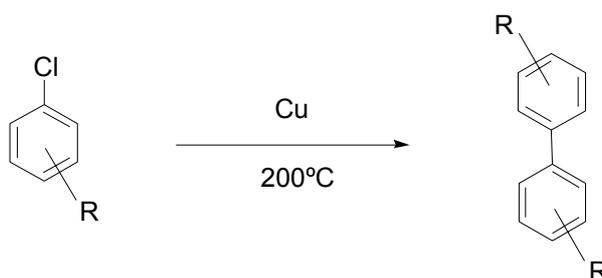


Esquema 1.3. Algunos productos industriales obtenidos a través de acoplamientos C-C catalizados por paladio

Todos estos compuestos se producen en más de 1 Ton/año⁻¹ y representa diferentes sectores en química fina, desde fármacos hasta componentes electrónicos, siendo el anti-inflamatorio no esteroideo ibuprofeno el de mayor producción (>3500 Ton/año⁻¹). El único proceso que sigue una catálisis heterogénea es la producción de p-metoxicinamato de 2-etilhexilo (protector solar UV-B) utilizando el catalizador comercial Pd/C. Las consideraciones anteriores dan idea de la urgente necesidad de crear sistemas heterogéneos para recuperar el metal y los ligandos.

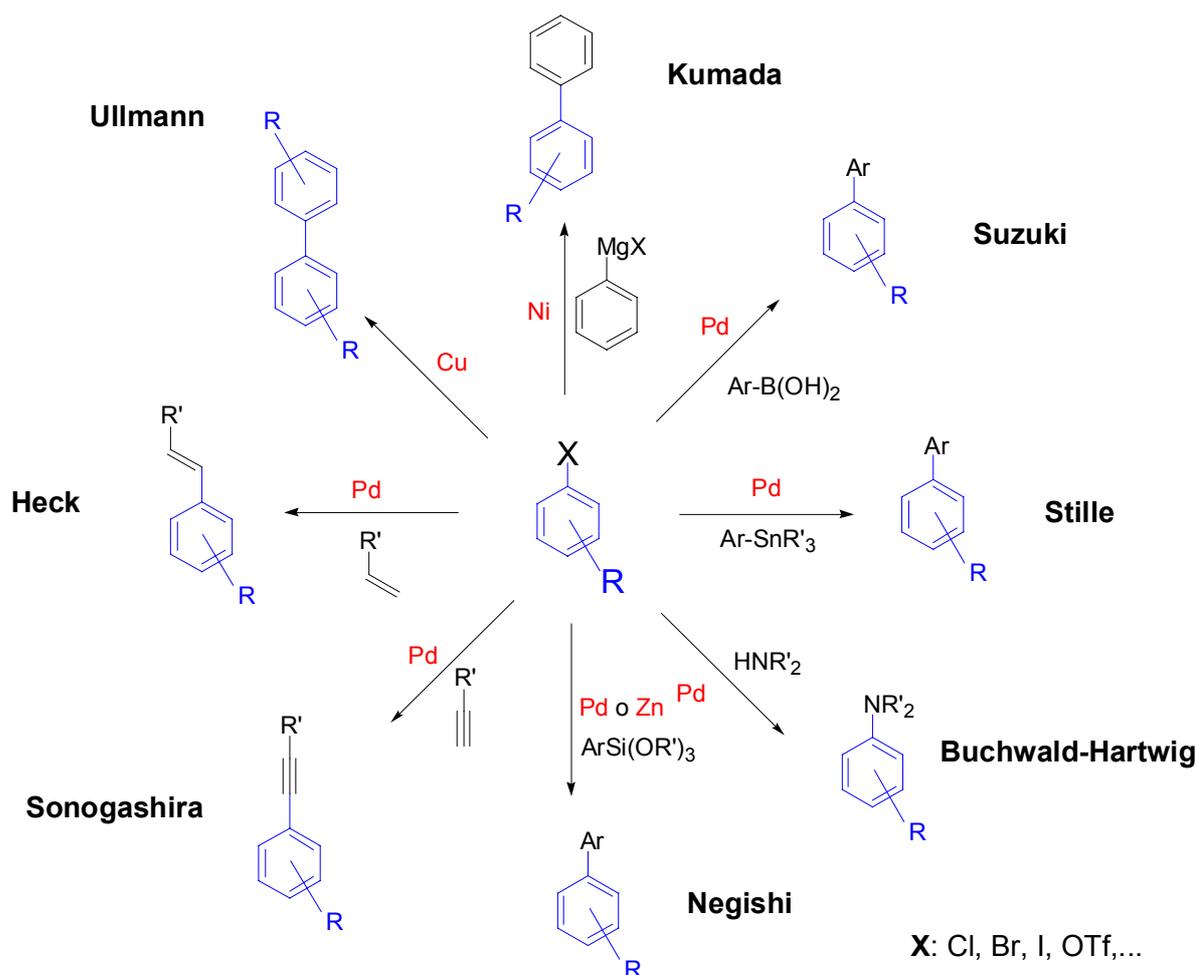
1.1.4. La reacción de acoplamiento

En 1901, el Prof. Ullmann^{39,40} describió la unión de dos anillos bencénicos haciendo reaccionar dos equivalentes de cloruro de arilo con un equivalente de cobre a 200°C para dar el biarilo correspondiente y cloruro de cobre. Este fue el primer ejemplo de acoplamiento de dos carbonos sp² catalizado por un metal.



Esquema 1.4. Reacción de Ullmann

Las limitaciones de esta metodología eran obvias: sólo se podían sintetizar biarilos simétricos, el metal estaba en cantidad estequiométrica y las condiciones de reacción eran muy drásticas.²¹ Tuvieron que pasar 70 años para encontrar dos avances significativos: el primero, el descubrimiento por Heck y Mizoroki³ (independientemente) en los años 70 del *acoplamiento entre olefinas y haluros de arilo catalizados por paladio*; el segundo, el *uso de níquel*, primero en cantidades estequiométricas, y luego en cantidades catalíticas, *en el acoplamiento de reactivos de Grignard con haluros de arilo* por Kumada⁴¹⁻⁴³ y Corriu en 1972. Este segundo conllevó la búsqueda de otros metales distintos del cobre como catalizadores de acoplamientos de haluros de arilo con compuestos organometálicos, de entre los cuales el *paladio* resultó, de largo, el más eficiente. En el esquema 1.5 se muestran algunas de las reacciones más importantes de acoplamiento.

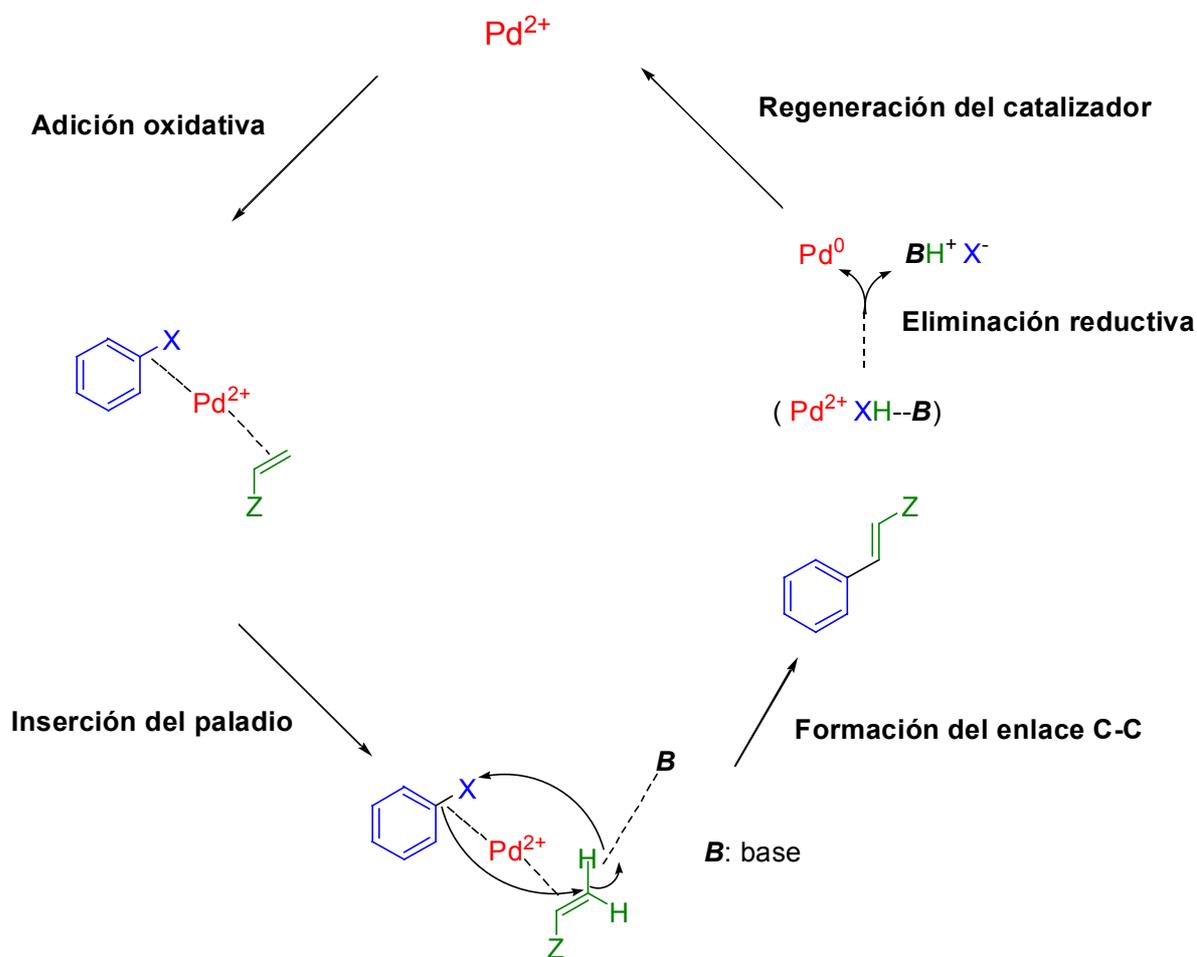


Esquema 1.5. Reacciones de acoplamiento catalizadas por diferentes metales

Desde el *magnesio* de los clásicos reactivos de Grignard empleados por Kumada, hasta el *zinc* (acoplamiento de Negishi,^{44,45} 1982), que presenta una mayor compatibilidad con grupos orgánicos, o el *boro* (acoplamiento de Suzuki-Miyaura,⁷ principios de los 80), pasando por el *silicio* (acoplamiento Hiyama-Hatanaka,⁴⁶ 1988) ó el *estaño* (acoplamiento de Stille,^{47,48} 1986) , que debido a su electronegatividad tan parecidas al carbono son compatibles con cualquier grupo funcional en la reacción, la diversidad del acoplamiento C-C catalizado por paladio se amplió enormemente. Más aún, en la literatura pueden encontrarse acoplamientos de haluros de arilo con derivados de litio (Murashaki), aluminio (Nozaki-Oshima), cobre (Normant) o zirconio (Negishi), e incluso con derivados de germanio, plomo, bismuto, antimonio, cobre, indio o manganeso.

1.1.4.1. Mecanismo de la reacción de acoplamiento C-C

Un posible mecanismo de la reacción de acoplamiento C-C catalizada por paladio aplicado a la unión de un haluro de arilo con una olefina (reacción de Heck) que ha sido ampliamente aceptado aparece en el esquema 1.6.^{3,21,29}



Esquema 1.6. Posible mecanismo de la reacción de Heck

Este mecanismo no ha podido aún ser demostrado fehacientemente por los diversos estudios publicados, ni siquiera si la especie responsable de la catálisis es $\text{Pd}(0)$ ó $\text{Pd}(\text{II})$.^{29,49} Sea como fuere, el primer paso consiste en la activación del enlace C-X por la inserción de paladio, seguido de la coordinación al doble enlace (al anillo en caso de arilos metálicos) y la formación del enlace $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ con la consiguiente salida del átomo de paladio. La dificultad en la activación del enlace C-X varía en el orden $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, lo que se traduce en que los sustratos clorados son menos reactivos que los yodados. El precio y dificultad de síntesis de los arilos clorados es mucho menor que el

de los arilos bromados y yodados, lo que significa que catalizadores metálicos más activos son económicamente más rentables. Algunos estudios discuten sobre el papel de la base, a la que algunos autores como el Prof. Hartwig⁵⁰ atribuyen la modificación de la densidad electrónica del centro de paladio, mientras que otros le atribuyen la modificación química de alguno de los reactivos (como la posible transformación de los ácidos borónicos en boronatos), la formación de nanopartículas de paladio o un simple papel de captador de protones.

Clasificación de potenciales soportes para especies catalíticas

Un material para ser utilizado como soporte de especie catalíticas preferencialmente debe:

- 1- Ser inerte y barato
- 2- Poder soportar la mayor cantidad de especies catalíticas con una buena dispersión (elevada área superficial)
- 3- Permitir buena accesibilidad al centro catalítico por los reactantes deseados
- 4- Ser recuperable cuantitativamente del medio de reacción
- 5- Ser medioambientalmente adecuado

Entre los diversos materiales destacan sílice amorfa y cristalina, polímeros y otros materiales de reciente estudio como nanotubos u organosilicatos, que pasamos a describir a continuación.

1.2. Sílices estructuradas

Los materiales silíceos se distinguen por su elevada área superficial y la posibilidad de modificar químicamente su superficie para anclar especies activas.^{2,8,51} Algunos se sintetizan en condiciones hidrotermales y las partículas tienen cavidades y poros en su interior, cuya geometría puede ser controlada mediante el uso de moléculas orgánicas en la síntesis de estas sílices, conocidas como agentes directores o “templates”.^{52,53} Esta ordenación de los canales y cavidades y su distinto tamaño da lugar a la diferenciación entre materiales micro- (zeolitas), meso- (MCM-41) y macro-porosos (sílice amorfa).

1.2.1. Sílice amorfa

La policondensación hidrolítica de precursores silíceos moleculares conduce a la formación de óxido de silíceo. Según las condiciones de síntesis, el área superficial y la cantidad de grupos silanoles varía, pero se pueden encontrar sílices amorfas de alta superficie con áreas cercanas a los $200 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$. A través de los grupos silanoles la superficie puede ser modificada químicamente, lo que permite incorporar nuevos grupos funcionales.

1.2.2. Zeolitas

Las zeolitas^{51,54-56} son aluminosilicatos cristalinos cuyas estructuras primarias están formadas por tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} donde los átomos de Si y Al se encuentran situados en el centro y los átomos de oxígeno en los vértices del tetraedro. Los tetraedros dan lugar a una red tridimensional de poros, canales y espacios abiertos denominados microporos. Estos tetraedros se encuentran organizados en subestructuras

conocidas como bloques de construcción. Estos bloques de construcción, a su vez, se combinan para formar diferentes estructuras cristalinas,⁵⁷ cada una de ellas correspondientes a una zeolita. Algunas estructuras de zeolitas aparecen en la figura 1.3. La combinación de dos bloques con una unidad pentasil da lugar a la estructura que se conoce como *caja solidita*. Esta unidad común a varias zeolitas es también la unidad repetitiva en las zeolitas conocidas como faujasitas, entre que se encuentran las *zeolitas X e Y* (ver figura 1.3.).

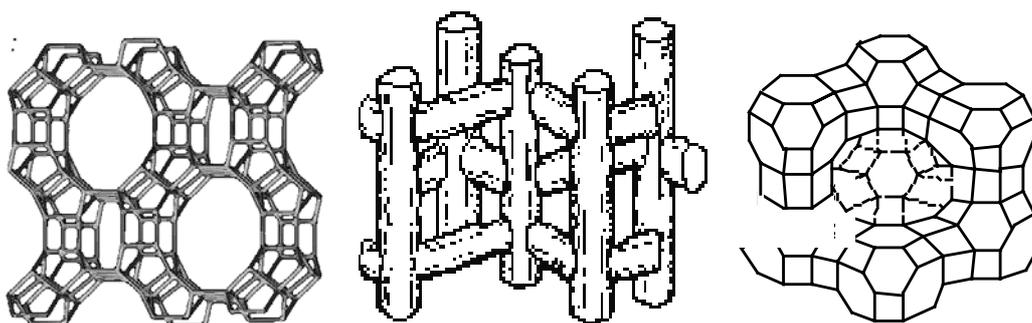


Figura 1.3. Ejemplos de zeolitas: monodireccional Mordenita (izquierda) de canales paralelos; bidireccional ZSM-5 (centro), donde canales rectos son perpendiculares a canales en zig-zag; tridireccional Faujasita (derecha).

Las zeolitas se clasifican según el tamaño de la apertura de poro, que viene determinado por el número de átomos de oxígeno que contiene. Por otra parte, la estructura de red, que puede ser mono-, bi- o tri-dimensional, la cual viene determinada por la geometría del entrecruzamiento de los canales (ver tabla 1.3).⁵¹

Tabla 1.3. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de poro

Tamaño de poro	Diámetro de poro (Å)	Átomos de oxígeno	Ejemplo (red)
Pequeño	3-5	8	Zeolita A (monodireccional)
Mediano	5-6	10	ZSM-5 (bidireccional)
Grande	6-9	12	Zeolita Y (tridireccional)
Extra grande	6-10	>14	UTD-1

La zeolitas presentan la siguiente fórmula empírica general:



Como resultado de la diferencia de carga entre los tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} , la carga formal de la red cristalina es negativa y necesita ser compensada por cationes. La naturaleza de estos cationes situados en posiciones intercambiables puede variarse mediante intercambio iónico (figura 1.4).

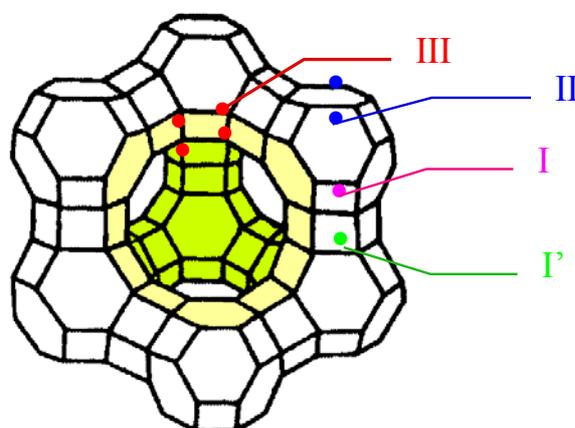


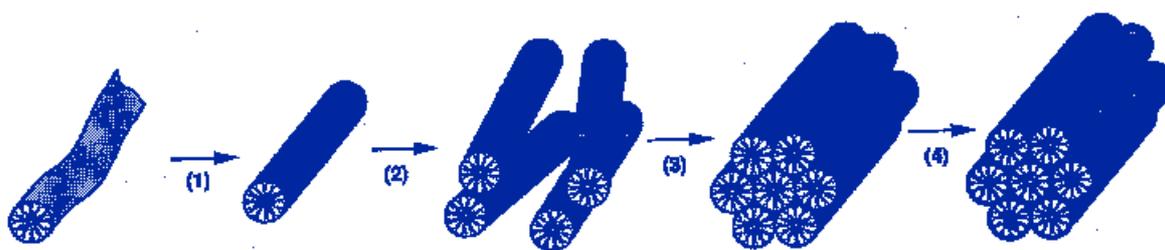
Figura 1.4. Zeolita Y y sus posiciones cationicas

La naturaleza del catión afecta directamente a la densidad electrónica de la zeolita. Conforme *aumenta el radio del catión para una misma carga* (por ejemplo, conforme descendemos en la tabla periódica en la serie de metales alcalinos desde el Li^+ al Cs^+) intercambiado en el interior de la zeolita, *aumenta la densidad electrónica* de los *oxígenos en red*. Como consecuencia, cuando el catión es H^+ la zeolita es más ácida, mientras que cuando el catión es Cs^+ la zeolita es básica.

1.2.3. Material mesoporoso MCM-41

La apertura de poro de las zeolitas más grandes no excede de 10 \AA , lo que impide la entrada de compuestos orgánicos de diámetro cinético mayor que ese valor, muy usuales en química fina. Esta limitación fue superada tras la obtención en 1991 de “sílice mesoporosa periódica”,^{52,53} denominada MCM-41 (Mobil Composition of Matter

41). El silicato MCM-41 era el primer material poroso con un empaquetamiento hexagonal de canales de tamaño de poro uniforme con un diámetro interno entre 20-100 Å y con áreas superficiales entre 500-1100 m²xg⁻¹. Su preparación se basa en una policondensación hidrolítica de precursores de silicato, como el TEOS (tetraetil ortosilicato), dirigida por un surfactante, típicamente una sal de amonio cuaternaria (esquema 1.7).

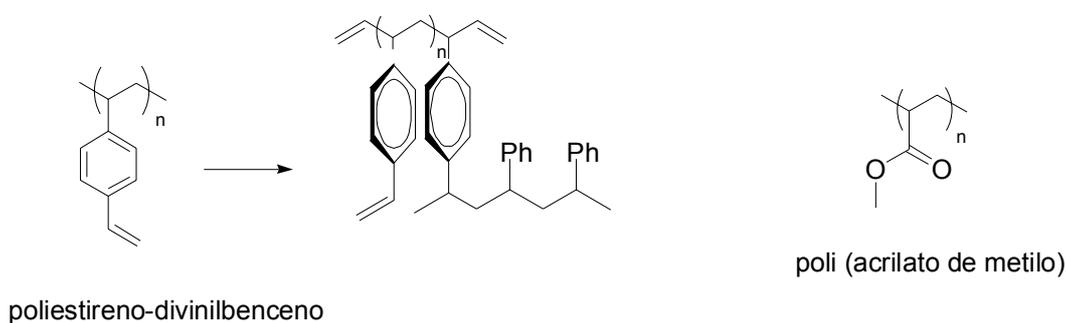
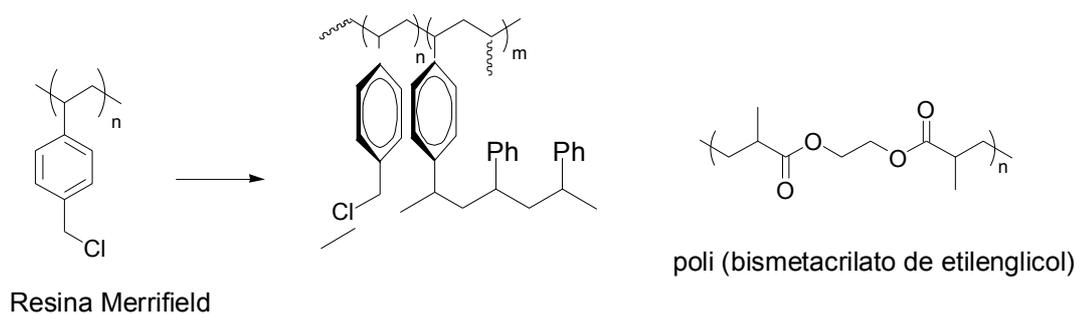


Esquema 1.7. Síntesis del silicato mesoporoso MCM-41.

Como consecuencia de la distribución homogénea de los poros este material es atractivo para aplicaciones en cromatografía, química supramolecular y catálisis, ya que constituyen una extensión lógica de las zeolitas. Al igual que en la sílice amorfa, la superficie puede ser químicamente modificada para introducir nuevos grupos funcionales.

1.3. Polímeros como soportes

Los polímeros insolubles han sido ampliamente utilizados como soportes de especies orgánicas para llevar a cabo *reacciones en fase sólida*. Algunos de estos polímeros se muestran en el esquema 1.8.



Esquema 1.8. Polímeros comerciales insolubles.

Estos materiales son inertes, de bajo precio y gran homogeneidad química. Presentan la ventaja de poseer grupos funcionales distribuidos al azar que hacen posible el anclaje covalente de especies mediante reacciones químicas. Su insolubilidad en la mayoría de disolventes permite su recuperación del material por filtración ó centrifugación.

Estas características los hacen materiales adecuados para el anclaje de especies con actividad catalítica. En la bibliografía se encuentran ejemplos sobre especies de paladio soportadas sobre polímeros insolubles como catalizadores en reacciones de acoplamiento.⁵⁸⁻⁶⁰ En la mayoría de los casos descritos el ligando es anclado covalentemente sobre un poliestireno y el paladio se adiciona en una segunda etapa, coordinándose al ligando. Otros artículos más recientes usan el polímero para generar, soportar y proteger paladio elemental en forma de agregados atómicos nanométricos (“clusters”), preferentemente como nanopartículas.^{61,62}

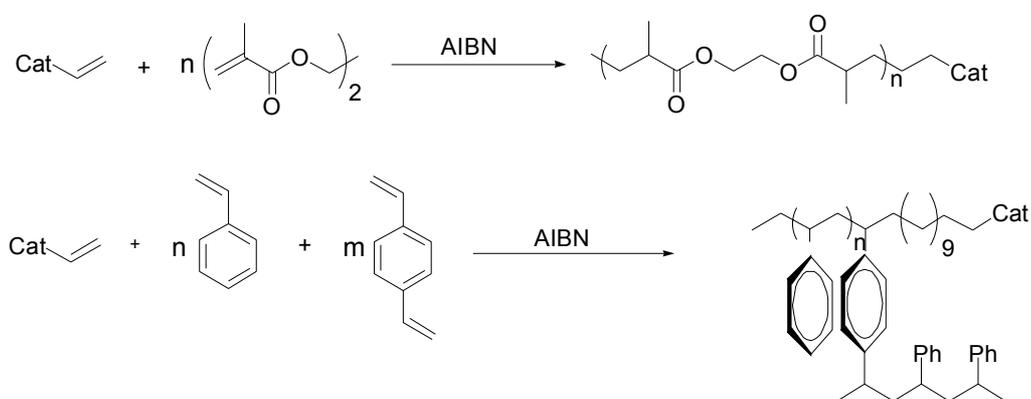
1.3.1. Resina Merrifield

El Prof. R. B. Merrifield (premio Nobel de química en 1984) hizo amplio uso de resinas de poliestireno funcionalizadas con grupos clorometilo que presentan una gran

facilidad de anclaje en la matriz polimérica de compuestos orgánicos mediante reacciones de sustitución nucleofílica. Actualmente se encuentran diversas clases de resinas Merrifield comercialmente disponibles, donde se varía la carga de cloruros bencílicos reactivos y la estructura del polímero. Numerosos autores la han utilizado para soportar especies catalíticas, incluyendo complejos de paladio activos en la reacción de acoplamiento, especialmente fosfinas.⁶⁰

1.3.2. Copolímeros poliestireno-divinilbenceno y etilenglicol dimetil acrilato

Dos de los polímeros que utilizaremos en esta tesis son los copolímeros poliestireno-divinilbenceno, y poli(bismetilacrilato de etilenglicol). La síntesis de estos polímeros conteniendo el centro catalítico se muestra en el esquema 1.9.



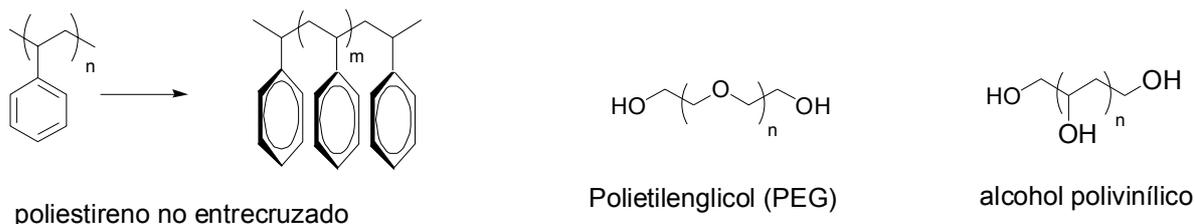
Esquema 1.9. Ejemplos de anclaje del catalizador en poli(bismetilacrilato de etilenglicol) (arriba) y copolímero estireno-divinilbenceno (abajo) durante la síntesis radicalaria de estos polímeros.

En ambos polímeros los grupos vinílicos terminales son susceptibles de reaccionar con otros grupos olefínicos terminales en una reacción de polimerización radicalaria promovida por el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador de radicales,⁶³ lo que permite anclar los grupos orgánicos catalíticos en un solo paso en una copolimerización con el monómero. Para ello, la molécula que actúa como catalizador debe haber sido previamente funcionalizada con una cadena alquílica terminada con un grupo vinílico.

1.3.3. Polímeros solubles

Existen polímeros que, debido a su estructura y peso molecular relativamente bajo, son solubles en los disolventes más comúnmente utilizados. En el caso de resinas

de poliestireno, esta solubilidad se consigue bien limitando la longitud del polímero y evitando el entrecruzamiento de polímero vinílico, bien mediante la presencia de grupos funcionales que favorecen la solubilidad en un determinado medio o simplemente porque la naturaleza del polímero permite su solubilidad en un determinado disolvente. Una relación de los polímeros solubles más estudiados aparece en el esquema 1.10.



Esquema 1.10. Ejemplos de polímeros solubles.

La mayoría de estos polímeros son comerciales o fácilmente preparables, químicamente modificables para el anclaje de la especie catalítica, muy baratos y presentan una solubilidad selectiva. De esta manera, estos polímeros son perfectamente solubles en determinados disolventes y totalmente insolubles en otros, lo que permite disolverlo o precipitarlo según convenga. Esta última característica hace que, una vez anclado el catalizador, la catálisis pueda realizarse en *fase homogénea*, en una manera similar a como actúa el catalizador molecular sin unir al polímero, y que al acabar la reacción puedan ser recuperados de manera cuantitativa por simple precipitación.

En la literatura se observa un gran aumento del uso de los polímeros solubles como soportes de reactivos y catalizadores orgánicos, pero el uso como soporte de complejos de paladio para catálisis de reacciones de acoplamiento C-C es todavía muy escaso.

1.4. Nuevos materiales como soportes. Nanotubos y materiales híbridos organosilíceos: PMOs.

La síntesis de nuevos materiales es una de las ramas de la química más importante en la actualidad. La llamada nanotecnología exige la búsqueda de materiales con estructura y propiedades específicas (ya sean físicas, mecánicas, ópticas, eléctricas,

físico-químicas,...) que los hagan adecuados para alguna aplicación.⁶⁴⁻⁶⁸ A medida que se va describiendo la síntesis de nuevos materiales, una aplicación que merece ser explorada es su uso como soportes en catálisis.⁶⁴⁻⁶⁸ Entre estos materiales destacan especialmente los nanotubos de carbono y los materiales híbridos organosilíceos periódicos mesoporosos (Periodic Mesoporous Organosilicates, PMOs). Una simplificación de la estructura de los nanotubos de carbono de pared única y PMOs se visualiza en la figura 1.5.

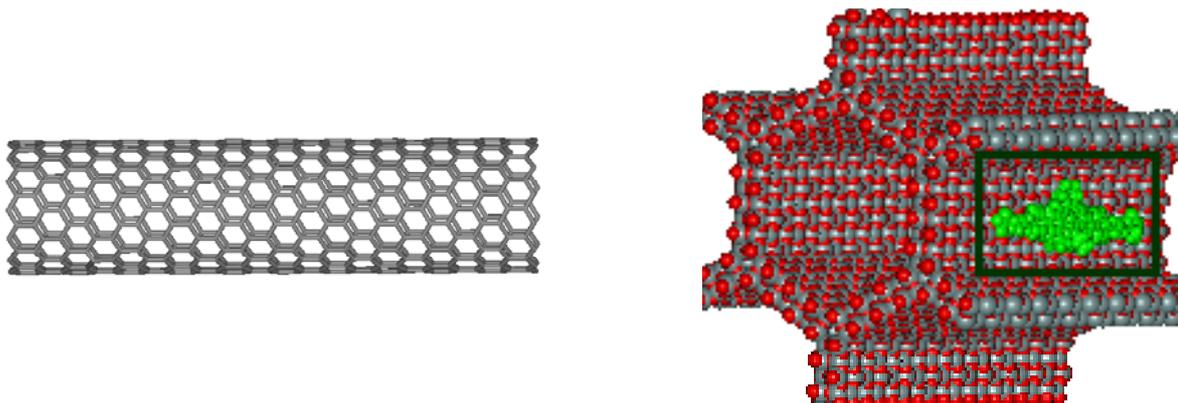


Figura 1.5. Vista lateral de un nanotubo de carbono de pared única (izquierda) y de un organosilicato periódico mesoporoso, donde los átomos en verde representan la parte orgánica insertada en la pared (derecha)

Los *nanotubos* de carbono *de pared única* consisten en cilindros de aproximadamente 1.3 nm de diámetro y más de 100 nm de largo de estructura química periódica similar a la del grafito.⁶⁹ Cuando existen varios cilindros concéntricos alrededor de la primera capa tenemos los nanotubos *de pared múltiple*. Los nanotubos más conocidos son los de carbono puro, aunque pueden incluir pequeñas cantidades de otros elementos químicos tales como el N, dependiendo del material de partida. Se sintetizan a temperaturas elevadas (800-1000°C) usando un catalizador metálico (Fe, Ir, ...). El nanotubo bruto se separa del catalizador por diversas técnicas, principalmente por tratamiento con ácidos.

Desde que fue descrito por primera vez por Iijima⁶⁹ en 1993 el estudio de su aplicabilidad en física y química de materiales ha sido considerable,^{68,70-95} especialmente explotando su fuerza mecánica y elasticidad,^{89,93,94} su conductividad electrónica^{81,84-86,90,94} o la posibilidad de funcionalizar covalentemente la superficie del nanotubo,^{68,96,97} para obtener materiales avanzados con aplicación en nanotecnología. La capacidad de los nanotubos para adsorber H₂ los hace objeto de estudio como

posibles almacenes nanoscópicos de este gas.^{72-77,79,80,88} Su insolubilidad, estructura conocida y elevada capacidad de adsorción lo hacen un material susceptible de ser utilizado como soporte de especies metálicas.^{83,98} También resulta de interés el comparar a los nanotubos de carbono como soportes de especies metálicas catalíticamente activas con el carbón activo, que es uno de los materiales más empleados como soportes de metales, destacando el catalizador de paladio soportado en carbón activo.^{23,99}

La amplia utilización desde hace muchos años de carbón activo como soporte de metales nobles en reacciones catalíticas^{23,26,27,38,100-102} hace lógico el estudiar la actividad catalítica que presentan los metales soportados sobre nanotubos de carbono. El carbón activo es un material mal definido estructuralmente que se compone de una compleja distribución de hidrocarburos aromáticos condensados de diferentes tamaños y composiciones dependiendo del material de procedencia, conectados a través de puentes metileno, oxígeno, nitrógeno o sulfuro, presentando una gran variedad de heteroátomos y grupos funcionales en su composición. En cambio, idealmente, los nanotubos purificados presentan una homogeneidad química y estructural mucho mayor, consistente en láminas de grafito plegadas sobre sí mismas.

Por otra parte, los materiales híbridos *organosilicatos periódicos mesoporosos*¹⁰³⁻¹⁰⁵ han sido desarrollados muy recientemente tras ser descrita su síntesis en 1999 independientemente por los grupos de los Profs. Ozin, Inagaki y Stein. Consisten en estructuras mesoporosas análogas al material MCM-41, donde la molécula orgánica pasa a formar parte de la pared del mesoporoso, confiriendo sus propiedades específicas al material. La síntesis de estos materiales requiere de un precursor orgánico con dos grupos alcoxilano terminales, el cual se utiliza como fuente de silicio en el gel de síntesis, en combinación o no con el precursor exclusivamente silíceo tetraetil ortosilicato, como se describe en la figura 1.6.

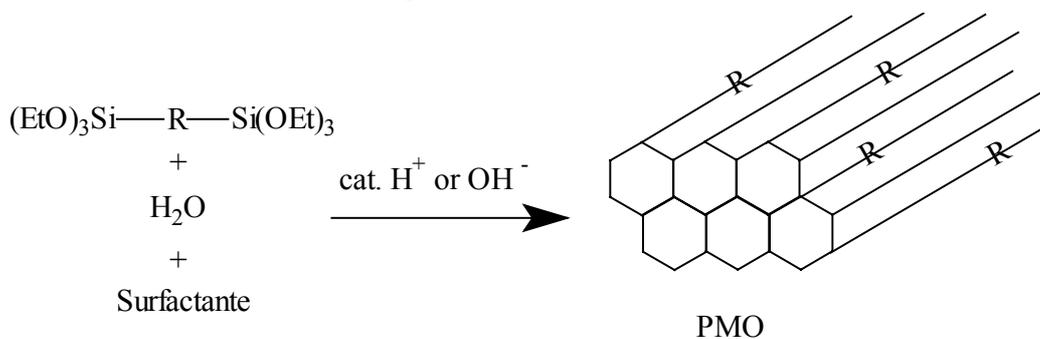


Figura 1.6. Ruta sintética empleada para la síntesis de organosilicatos periódicos mesoporosos.

Numerosas moléculas orgánicas han sido ya incluidas en diversas publicaciones,^{104,106-109} pero en casi ninguna de ellas se ha estudiado la aplicación de estos materiales en catálisis,¹⁰⁹ a pesar de su relación estructural con el catalizador MCM-41. Así, la anchura del canal del mesoporoso (10-50 nm) y la elevada área superficial (500-1000 m²xg⁻¹) son comparables a la de un material mesoporoso MCM-41, no siendo necesario el anclaje post-síntesis del catalizador, lo cual hacen de estos materiales híbridos un potencial soporte para catalizadores en procesos en química fina, especialmente en reacciones catalizadas por paladio.

Capítulo 2. Objetivos.

En la presente Tesis doctoral se propusieron los siguientes objetivos:

- 1- Adsorción de especies de paladio en zeolitas y su utilización como catalizadores reusables en la cicloisomerización de 1,6-heptadienos. Estudio de la influencia de la variación de de la zeolita en la modulación de la dureza-blandura del centro metálico de Pd.
- 2- Uso de sales de paladio adsorbidas en zeolitas básicas y el empleo de estos sólidos como catalizadores bifuncionales (básicos+metal), regenerables y reusables para las reacciones de Heck y Suzuki de yoduros y bromuros de arilo.
- 3- Anclaje covalente de un complejo de paladio sumamente activo en fase homogénea a soportes silíceos de alta superficie y a polímeros. De esta manera se obtendrán catalizadores reusables para la reacción de Suzuki con bromuro, cloruros y fluoruros de arilo.
- 4- Adsorción del complejo de paladio sobre un aluminosilicato mesoporoso y su uso como catalizador sólido reusable para la reacción de Suzuki de yoduros y bromuros de arilo.
- 5- Anclaje covalente del complejo de paladio en la estructura de un organosilicato periódico mesoporoso y su uso como catalizador sólido reusable para la reacción de Suzuki de yoduros, bromuros y cloruros de arilo.
- 6- Formación de nanopartículas de paladio soportadas sobre nanotubos de carbono y su uso como catalizador sólido reusable para la reacción de Heck de yoduros y bromuros de arilo.

Globalmente, estos objetivos van encaminados a la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C de *catalizadores sólidos con especies de paladio incorporadas*, de manera que los catalizadores sean recuperables, regenerables cuando sea necesario, y reusables. De esta manera se habrá conseguido transformar catalizadores de paladio activos en reacciones de acoplamiento C-C en sistemas catalíticos reusables con las consiguientes ventajas en términos de separación de los productos y diseño del proceso catalítico. El conocimiento sobre los

mecanismos que rigen el acoplamiento entre enlaces insaturados de carbono catalizado por paladio, a través del seguimiento mediante técnicas analíticas y espectroscópicas del catalizador sólido, también será discutido en esta tesis.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales.

General.

Los reactivos y disolventes empleados en esta tesis proceden de casas comerciales y se usan sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario. La sílice de alta superficie BASF ($380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) se usa como soporte para las distintas especies de paladio. El silicato mesoporoso MCM-41 se preparó por cristalización hidrotermal a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ usando bromuro de cetiltrimetil amonio como agente director de estructura y la sílice de alta superficie Aerosil (Degusa) como fuente de sílice siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.^{52,53} Los instrumentos y métodos utilizados en los diferentes capítulos fueron los que se describen a continuación. Los análisis por cromatografía de gases (CG) se realizaron en un instrumento HP 5890 equipado con una columna capilar de 25 m cuya fase estacionaria está compuesta por un 5% de fenilmetil silicona entrecruzada. Los análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) se realizaron en un espectrómetro Agilent 5973N equipado con la misma columna y bajo las mismas condiciones que la CG. Los análisis de espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos (Fast Atom Bombardment) se realizaron en un instrumento VG-Autoespec con analizador de geometría EBE, de tres sectores y doble focalización, equipado con CG (CE8000, Thermo Instruments) y sonda de introducción directa para sólidos, líquidos y gases. Los espectros de RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y DEPT se obtuvieron en un instrumento Bruker Avance a 300 MHz usando CDCl_3 , d^6 -dimetil sulfóxido ó CD_3OD como disolventes y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los espectros de transmisión UV-Visible en disolución se obtuvieron de un espectrofotómetro de barrido Shimadzu usando CH_2Cl_2 como disolvente. Los espectros de UV-Visible del carbapaladaciclo **9** en presencia de nanotubos de carbono fueron registrados usando THF como disolvente. Los espectros de reflectancia difusa UV-Visible se obtuvieron en un instrumento Cary 5G usando una esfera integradora y BaSO_4 como referencia. Los espectros de transmisión de Infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Jasco 460plus usando celdas de cuarzo con ventanas de CaF_2 . El espectro de IR de los compuestos solubles ó líquidos se midieron en forma pura disolviendolos previamente en diclorometano, añadiendo unas gotas de esta disolución sobre la celda y evaporando el disolvente en una lámpara infrarroja. El espectro de IR de los materiales sólidos insolubles se obtuvo mediante pastillas autoconsistentes preparadas por presión a 10

Ton \times cm⁻¹ durante 1-2 minutos de una mezcla sólida del material con KBr deshidratado. En el caso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 la pastilla se presionó a 2 Ton \times cm⁻¹ durante 15-30 segundos para no perjudicar la estructura. Los tratamientos térmicos de IR se llevaron a cabo *in situ* dentro de una celda sellada tras dejar la muestra bajo vacío de 10⁻² Pa durante 1 h a la temperatura correspondiente y registrando el espectro en un equipo Nicolet 710 a temperatura ambiente. Los espectros de Raman se obtuvieron en un instrumento inVia Raman Microscopy Renishaw, depositando la muestra sobre una placa de vidrio. El análisis termogravimétrico se realizó en una balanza Mettler-Toledo SDTA851^e. La medición del área superficial BET y del resto de parámetros de porosidad y área se obtuvo por adsorción isoterma de gas nitrógeno usando un instrumento Micromeritics ASAP2000 con muestras previamente tamizadas (tamaño de partícula 0.2-1 μ m). Los difractogramas de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron en un analizador X'Pert Philips equipado con un monocromador curvado de radiación de rayos X de Cu usando divergencia automática, y aberturas anti-dispersión y un detector miniproportional de Xe. Los análisis de cromatografía líquida de alta presión (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC-UV) se realizaron en un equipo Varian con un detector de diodo "array" UV separando la mezcla mediante una columna Kromasil-C₁₈ (0.4x25 cm, diámetro de poro 5 μ m) usando como fase móvil CH₃CN:H₂O (50:50 v/v, flujo: 0.7 mlxmin⁻¹). El contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los sólidos se determinó por análisis químico de combustión usando un analizador elemental Fisons CHNSO. El contenido en paladio de los catalizadores sólidos de sílice se midió disolviendo el silicato en una mezcla de HF:HCl:HNO₃ concentrados (30 mg de sólido en aproximadamente 1:1:1 ml) y posteriormente diluyendo la disolución ácida en una mezcla agua:acetonitrilo (30 ml, 95:5 en volumen), determinando la concentración por espectrofotometría de absorbancia atómica cuantitativa en un instrumento (Varian SpectrAA 10 plus). La presencia de estos tres ácidos en la mezcla es necesaria, ya que se requiere la presencia de HF para la disolución del silicato, mientras que los ácidos HCl y HNO₃ aseguran la completa disolución de todas las especies de paladio, incluso las de paladio negro metálico, el cual se disuelve en agua regia. La cuantificación se calcula mediante la comparación de la respuesta de las muestras con una curva de calibración obtenida con cantidades conocidas de paladio. El contenido en paladio de los nanotubos fue determinado de idéntica manera a las sílices pero utilizando menos cantidad de sólido para el análisis

(2.5 mg) y dejando depositar el nanotubo sólido remanente en el fondo del bote antes del análisis espectrofotométrico. Todos los productos se caracterizaron por comparación de sus espectros de CG-EM y RMN-¹H con los previamente publicados o los obtenidos para muestras puras, si no se indica lo contrario. La pureza de los productos se confirmó por CG.

Preparación de las zeolitas.

NaY, HBeta y HZSM5 son zeolitas comerciales (PQ-CBV100, PQ-CBV811 y PQ-CBV3020 respectivamente, procedentes de industrias PQ). HY se obtiene de NaY por tres intercambios iónicos consecutivos de Na⁺ por NH₄⁺ a temperatura ambiente usando disoluciones acuosas de acetato amónico de concentraciones 0.4, 0.5 y 0.6 M y una relación sólido-líquido de 10. La muestra intermedia de NH₄⁺-Y se calcina a 500 °C al aire para dar la zeolita HY. La zeolita de alta superficie USY se obtiene por calentamiento a 500 °C de HY durante 12 horas seguido por lavados exhaustivos con una disolución 1 M de (NH₄)₂SiF₆. H₂NaBeta se obtiene de HBeta comercial a través de un intercambio iónico a temperatura ambiente con una disolución 0.2 M de NaHCO₃ y una relación sólido-líquido de 10. El contenido en sodio se determina por análisis químico tras disolver la zeolita con HF concentrado a 60 °C. NaBeta se obtiene de HBeta comercial completando la sustitución de Na⁺ por H⁺ con intercambios iónicos consecutivos siguiendo el mismo procedimiento que para HY. (Si)Beta and (Si,Ge)Beta se sintetizan usando cloruro de tetrapropilamonio como agente director de estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS) y óxido de germanio como fuentes de sílice y germanio respectivamente. HF se usó como agente mineralizante. La estructura y cristalinidad de (Si)Beta y (Si,Ge)Beta se confirmó por difracción de rayos X. El área superficial de las zeolitas preparadas fue medida mediante adsorción isoterma de nitrógeno y la relación Si/Ge se determinó por análisis químico tras disgregación de la muestra en HF concentrado.

Preparación de zeolitas básicas.

Las zeolitas básicas se prepararon usando como zeolitas de partida muestras comerciales de NaY (industrias PQ, CBV100) o NaX (Aldrich 13X, 2 μm de tamaño de partícula) y procediendo al intercambio iónico de los sólidos con una solución acuosa 1 M de KAcO ó CsAcO en una relación líquido a sólido de 5 ó 10 ml x g⁻¹. Las suspensiones se agitan magnéticamente a 80 °C durante 4 h y los sólidos se filtran, se

lavan con agua bidestilada y se secan a 200 °C al ambiente. El procedimiento del intercambio iónico se llevó a cabo una vez para KY1 y KX1, mientras que para KY3 y KX3 y CsX el intercambio se repitió 2 veces más. La zeolita intercambiada fue analizada por difracción de rayos X y por análisis elemental.

El germanoaluminato NaGeX se obtuvo por cristalización hidrotermal usando los óxidos de aluminio y germanio como materiales de partida, de acuerdo con el procedimiento experimental habitual en la síntesis de la zeolita Beta. Mediante análisis químico se determinó que la relación Ge/Al es 1 aproximadamente.

Preparación de los catalizadores basados en especies de paladio soportadas sobre zeolitas.

Las zeolitas intercambiadas con Pd²⁺ se prepararon siguiendo el método descrito por los Prof. Zhang y Sachtler.¹¹⁰⁻¹¹² Una disolución de PdCl₂ (41.6 mg) disuelto en una disolución amónica acuosa 0.1 M (25 ml) se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 24 h en presencia de 5 g de la correspondiente zeolita (actualmente el compuesto Pd(NH₃)₄Cl₂ es comercial y se evita el paso de formar la disolución). Tras este tiempo, el sólido se filtra, se lava con agua destilada (1 litro por gramo de sólido) y se seca. El contenido final en paladio del sólido se determina por espectrofotometría de absorbancia atómica cuantitativa tras disolver la zeolita con HF concentrado.

Alternativamente, catalizadores conteniendo Pd²⁺ se obtienen por la metodología de impregnación a volumen de poro. Previamente el volumen de poro para cada zeolita se determinó añadiendo la cantidad de agua sobre el soporte deshidratado necesaria hasta obtener una pasta húmeda, que indica el completo llenado de los poros. Los volúmenes de poro obtenidos para cada soporte fueron 1, 1, 0.75, 0.8, 0.5 y 0.3 ml x g⁻¹ para las zeolitas HBeta, HY (Si/Al 2.6), NaY (Si/Al 2.6), KY, KX, CsY y CsX respectivamente. La cantidad de PdCl₂ para alcanzar el % en peso de paladio requerido en el soporte (1 %) fue disuelta en la cantidad de agua justa para llenar los poros calculada a partir del volumen de poro. El proceso de impregnación presenta la ventaja de que no hay pérdidas de metal precioso en el proceso. La disolución se añadió sobre el soporte, usando una microaguja para conseguir la mejor dispersión posible del metal, hasta que se forma una pasta húmeda. Esta pasta se deja en un desecador durante al menos 12 h. El sólido seco se calcina usando el siguiente programa (t.a.-350°C 90 min, 350°C 120 min, 350-500°C 90 min, 500°C 180 min). El catalizador de PdCl₂ soportado en zeolitas básicas se usa sin calcinar para evitar la reducción del cloruro de paladio a

paladio metálico. El polvo color marrón obtenido se almacena en viales sin ninguna precaución especial.

Medición por IR de la adsorción de piridina.

Las medidas de valoración de piridinio con HY, HUSY y HBeta se llevaron a cabo por adsorción de piridina a la correspondiente presión de vapor a temperatura ambiente sobre una pastilla de la zeolita deseada deshidratada térmicamente. Las medidas se realizaron usando una celda de cuarzo para espectroscopía de IR con ventanas de CaF₂. La pastilla de zeolita se preparó sometiendo 10 mg de la zeolita a 2 tonxcm⁻² durante 5 min. El espectro se registró a temperatura ambiente tras evacuar la pastilla a 300 °C bajo un vacío de 10⁻² Pa durante 1 h.

Cicloisomerización de 1,6-heptadienos.

2,2-dialilmalonato de dietilo (0.5 mmoles) y tolueno (10 ml) se añadieron al soporte sólido previamente deshidratado y la suspensión resultante se agitó magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostatzado a 110 °C durante 1 h. La evolución de la reacción se sigue parando la agitación antes de sacar una muestra de aproximadamente 0.2 ml de la solución sobrenadante, la cual seguidamente se analiza por CG, usando nitrobenceno como patrón externo. Al final de la reacción la suspensión se filtra y el sólido recuperado se somete a una extracción exhaustiva sólido-líquido usando un montaje Soxhlet con CH₂Cl₂ como disolvente. El extracto se concentra en rotavapor y se analiza por CG. El balance de masas final fue superior al 95% en todos los casos. Los productos de reacción se caracterizaron por CG, CG-EM (Varian Saturn II, misma columna y condiciones que el CG) y espectroscopía de ¹H-NMR (Varian Geminis, 300 MHz, CDCl₃ como disolvente).

Cicloisomerización de 1,6-heptadienos usando CO₂ supercrítico como disolvente.

Las reacciones bajo condiciones supercríticas se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable Büchi usando la misma cantidad de reactivos y catalizador que las realizadas en tolueno. Tras sellar el reactor se llenó con 20 ml de CO₂ líquido y la suspensión se calentó a 60 °C durante el tiempo de reacción deseado. Al tiempo final se procedió al vaciado del CO₂ lentamente, recogándose los productos con pequeñas cantidades de diclorometano. El catalizador se recupera por filtración y se lava con

diclorometano. La fase líquida se concentra en rotavapor y se analiza como la obtenida para las reacciones en tolueno.

Procedimiento de reacción para el acoplamiento de Suzuki catalizado por especies de paladio soportadas sobre zeolitas.

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de dos bocas en contacto con el aire. El catalizador se añadió a una disolución de etanol o tolueno (3.8 ml) con K_2CO_3 (276 mg, 2 mmol), $PhB(OH)_2$ (183 mg, 1.5 mmoles) y nitrobenceno como patrón interno (50 mg). Las reacciones catalizadas por zeolitas básicas de K^+ ó Cs^+ se realizaron en las mismas condiciones pero sin adicionar K_2CO_3 . Entonces se añade $PhBr$ (157 mg, 1 mmol, 105 μ l) y la suspensión resultante se agita magnéticamente a la temperatura de reacción en un baño con aceite de silicona termostaticado. Tras parar la agitación por aproximadamente 30 s, se toma una alícuota de 0.1 ml del sobrenadante y se analiza por CG. La evolución de la reacción se sigue durante 100 h.

Al final de la reacción la mezcla resultante se filtra y el sólido recuperado se somete a una extracción exhaustiva sólido-líquido usando un extractor Soxhlet con CH_2Cl_2 como disolvente. El extracto se concentra en rotavapor y se analiza por CG. El balance de masas final se calcula a partir de la combinación de las fases orgánicas procedentes del filtrado y de la extracción del catalizador.

Los productos de reacción se identificaron en base a la CG (comparación con productos aislados, comerciales o sintetizados), CG-EM y RMN- 1H .

Procedimiento de reacción para el acoplamiento de Heck catalizado por especies de paladio soportadas sobre zeolitas.

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de dos bocas en contacto con el aire. El catalizador previamente deshidratado (calcinado hasta 500° siguiendo el programa de temperaturas descrito anteriormente excepto para las zeolitas básicas que se calcinan sólo hasta 200 °C) se añadió a una disolución del disolvente apropiado (5 ml) en presencia o ausencia de K_2CO_3 (1g, 7.22 mmoles) y nitrobenceno como patrón interno (300 mg). Se añaden $PhBr$ (440 mg, 2.8 mmoles, 295 μ l) y acrilato de metilo (500 mg, 5.6 mmoles, 523 μ L) y la suspensión resultante se agita magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostaticado a 153 °C. Tras parar la

agitación por aproximadamente 1 minuto, se toma una alícuota de 0.1 ml del sobrenadante y se analiza por CG. La evolución de la reacción se sigue hasta que no se observa un aumento significativo en la conversión.

Al final de la reacción la mezcla resultante se filtra y el sólido recuperado se somete a una extracción sólido-líquido exhaustiva usando un sistema Soxhlet con CH_2Cl_2 o tolueno como disolventes. El extracto se concentra en rotavapor y se analiza por CG. El balance de masas final se calcula a partir de la combinación de las fases orgánicas procedentes del filtrado y de la extracción del catalizador.

En las reacciones donde se usa estireno como sustrato se utilizan relaciones molares entre reactivos similares: PhI (580 mg, 2.8 mmoles), estireno (605 mg, 665 μl , 5.6 mmoles) y acetato sódico (1 g, 12.18 mmoles). El nitrobenceno (300 mg) se añade como patrón externo al final de la reacción.

Los productos de reacción se identificaron en base a la CG (comparación con productos aislados, comerciales o sintetizados), CG-EM y RMN- ^1H .

Reuso del catalizador tras el acoplamiento de Heck.

Tras el primer uso en las condiciones típicas de reacción, el sólido se filtra y se extrae en montaje Soxhlet con CH_2Cl_2 . El catalizador se seca y se suspende en agua (aproximadamente 5 ml) para eliminar posibles sales del borónico y KBr formado en la reacción. El catalizador sólido recuperado y lavado se calienta a 500 ó 200 $^\circ\text{C}$, dependiendo de la presencia de Cs^+ durante 5 h antes de volver a ser usado.

Los lavados en medio básico se llevaron a cabo suspendiendo el sólido en una disolución 1 M de KOH o CsOH en etanol absoluto o agua (c.a. 5 ml) durante 15 minutos a temperatura ambiente. La zeolita se recupera por filtración a vacío y se seca. Un segundo protocolo de reactivación consistió en lavar el sólido con agua neutra durante 45 minutos a temperatura ambiente usando 10 mlxg^{-1} de zeolita. Un tercer protocolo de reactivación consistió en pasar una corriente de nitrógeno saturada de agua a través del catalizador desactivado colocado en un reactor de vidrio tubular a 150 $^\circ\text{C}$ durante 6 horas.

El catalizador recuperado se pesa y se lleva a cabo una nueva reacción usando las cantidades de reactivos y disolvente proporcionales al peso del catalizador recuperado con el fin de mantener la relación sustrato/catalizador y la concentración constante.

Determinación del sangrado de paladio.

Una muestra de 0.5 ml procedente de la fase líquida de la reacción se extrae a un tiempo de reacción adecuado para tener una conversión de entre el 25 y el 50%. Se filtra inmediatamente a través de un filtro de acero swinney 13 mm (Millipore) acoplado a una jeringa de vidrio. Este sistema permite la filtración en caliente de la muestra, a la temperatura de reacción, a fin de evitar el enfriamiento durante el filtrado, lo que provocaría la precipitación de especies metálicas en disolución a la temperatura de reacción. Tanto la evolución del filtrado como de la suspensión original con el catalizador sólido se siguieron por CG durante 24 h. Alternativamente, los resultados se compararon con los obtenidos para una reacción en las mismas condiciones donde el catalizador sólido permanece todo el tiempo en el seno de la reacción.

Procedimiento para la preparación de soportes sólidos funcionalizados con grupos mercaptopropilo.

Tras la deshidratación de los sólidos (1 g a 200 °C bajo vacío de 10^{-2} Torr durante 2h) se añadió la cantidad requerida de 3-mercaptopropil trimetoxi silano (3.12 ml, 0.017 moles) en tolueno seco (10 ml) y la suspensión se mantuvo a temperatura de reflujo bajo nitrógeno durante 48 h. El sólido se filtra y se extrae en continuo en montaje Soxhlet con diclorometano durante 24 h. Tras secar los sólidos (a 45°C a vacío de 10^{-1} Torr durante 2 h), la densidad de los grupos 3-mercaptopropilo anclados sobre el material sólido se obtiene del análisis químico de combustión de S. Contenido de grupos mercaptopropilo: $\text{SiO}_2 - 0.80 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; MCM-41 - $0.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Procedimiento de síntesis de sílice funcionalizada con grupos amino sobre su superficie.

Tras la deshidratación de la sílice de alta superficie (1 g a 200 °C a vacío de 10^{-2} Torr durante 2h), se añadió 3-aminopropil trietoxi silano (3 mL) en tolueno seco (10 ml) y la suspensión se agitó magnéticamente a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 48 horas. La sílice fue filtrada y extraída en continuo con un sistema Soxhlet usando diclorometano como disolvente durante 24 h. Tras secar la sílice (a 45°C a vacío de 10^{-1} Torr durante 2 h), la densidad de los grupos 3-aminopropilo anclados sobre la sílice de alta superficie se obtiene del contenido en nitrógeno medido por análisis químico de combustión. Contenido de grupos aminopropilo: $1.05 \text{ mmol N} \cdot \text{g}^{-1}$.

Recuperación y reuso de PdL@SiO₂.

Tras el primer uso en las condiciones típicas de reacción, el catalizador sólido se separa mediante filtración a vacío. Se lava con agua destilada (10 mL), etanol (20 mL) y éter dietílico (30 mL) y el sólido se seca a vacío durante unos pocos minutos. El catalizador recuperado se pesa y se lleva a cabo una nueva reacción usando las cantidades de reactivos y disolvente proporcionales al peso del catalizador recuperado con el fin de mantener constante la relación sustrato/catalizador y la concentración.

Síntesis de la oxima de 1-(4-hidroxifenil)etanona.

A una disolución de hidrocloreto de hidroxilamina (5.13 g, 0.074 moles) y acetato sódico (10.26 g, 0.125 moles) en agua (26 ml) se le añade 4-hidroxiacetofenona (3 g, 0.022 moles). La disolución se agita magnéticamente a temperatura de reflujo durante 1 h. Tras este tiempo, la disolución acuosa se extrae exhaustivamente con dietil éter. La fase orgánica se seca y el disolvente se elimina en el rotavapor. Tras añadir hexano al crudo resultante, la oxima de 4-hidroxiacetofenona precipita como un sólido blanco (3.25 g, 0.0215 moles, 98%). Punto de fusión: 146-147 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3324, 1642, 1603, 1514, 1444, 1316, 1240, 1176, 940, 825, 589. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CD₃OD): 7.49 (2H, d, J = 5Hz), 6.77 (2H, d, J = 5Hz), 2.18 (3H, s). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CD₃OD): 159.9, 156.7, 130.2, 128.9, 116.5, 12.55. EM *m/z* 151. Anal. Calcd para C₈H₉NO₂ (151.15): C, 63.5; H, 5.95; N, 9.26. Encontrado: C, 63.19; H, 6.22; N, 9.35.

Síntesis del carbapaladaciclo 9.

A una disolución de Li₂PdCl₄ (524.1 mg, 2 mmoles) en metanol (4 ml) se le añade una disolución metanólica (2 ml) de la oxima de 4-hidroxiacetofenona previamente sintetizada (302 mg, 2 mmoles) y acetato sódico (0.164 g, 2mmoles). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 72 h y se filtra. Tras añadir agua destilada (5 ml), el carbapaladaciclo **9** precipita como un sólido amarillo verdoso (75%). Punto de fusión: >250 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3429, 1627, 1584, 1472, 1430, 1375, 1326, 1260, 1211, 1037, 873, 799, 608. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, DMSO-d⁶): 10.38 (1H, s), 9.88 (1H, s), 9.77 (1H, s) 9.63(1H, s), 7.3 (2H, s), 7.15 (2H, d, J=8 Hz), 6.5 (2H, d, J=8 Hz), 2.23 (6H, s). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, DMSO-d⁶): 167.5, 157.3, 154.7, 133.1, 128.3, 122.1, 111.8, 11.6. EM (FAB): *m/z* 584. Anal. Calcd para

C₁₆H₁₆N₂O₄Pd₂Cl₂ (584.04): C, 32.87; H, 2.74; N, 4.79. Encontrado: C, 32.12; H, 2.87; N, 4.59.

Síntesis de oxima de 1[4-(10-undeceniloxi)fenil]etanona.

Una mezcla de oxima de 1-(4-hidroxifenil)etanona (2.5 g, 16.55 mmoles), 11-bromo-1-undeceno (3.695 g, 16.55 mmoles) y K₂CO₃ (11.27 g, 82.78 mmol) en acetona (30 ml) se calienta a temperatura de reflujo durante 24 h. La suspensión se filtra y el disolvente se elimina en rotavapor. El crudo resultante se disuelve en AcOEt y se extrae con agua y salmuera. La fase orgánica se seca y el disolvente se elimina en rotavapor. Al crudo resultante se le añade hexano y se calienta a temperatura de reflujo durante 30 minutos. La disolución se filtra, precipitando la oxima de 1[4-(10-undeceniloxi)fenil]etanona como un sólido blanco (3.97 g, 13 mmoles, 80%). Punto de fusión: 67-69 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3449, 2929, 2841, 1640, 1606, 1505, 1471, 1316, 1248, 1174, 1012, 938, 904, 830, 635. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 8.8 (1H, brs), 7.56 (2H, d, J = 7 Hz), 6.89 (2H, d, J = 7 Hz), 5.82 (1H, m), 4.95 (2H, m), 3.97 (2H, t, J = 6.5 Hz), 2.27 (3H, s), 2.05 (2H, m), 1.78 (2H, m), 1.43 (14H, m). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 160.1, 155.6, 139.2, 128.8, 127.6, 127.3 (2C), 115.4, 114.4 (2C), 114.1, 68.1, 33.8, 29.5, 28.9, 26.0, 12.1. EM (FAB): *m/z* 304 (picos a 286 y 151). Anal. Calcd para C₁₉H₂₉NO₂ (305.15): C, 74.72; H, 9.50; N, 4.59. Encontrado: C, 74.53; H, 9.78; N, 4.62.

Síntesis del carbapaladaciclo funcionalizado 10.

A una disolución de Li₂PdCl₄ (1.048 g, 4 mmoles) en metanol (8 ml) se le añade una disolución metanólica (4 ml) de la oxima de 1[4-(10-undeceniloxi)fenil]etanona previamente sintetizada (1.212 g, 4 mmoles) y acetato sódico (0.328 g, 4 mmoles). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 72 h y se filtra. Tras añadir agua destilada (10 ml), el carbapaladaciclo **10** precipita como un sólido amarillo. Punto de fusión: 135-137 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3435, 2922, 2848, 1633, 1584, 1560, 1458, 1340, 1263, 1211, 1033, 960, 800, 636. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 8.4 (1H, s), 7.1 (1H, s), 6.85 (1H, d, J=8 Hz), 6.35 (1H, d, J=8 Hz), 5.35 (2H, s), 3.9 (2H, t), 2.2 (2H, d), 1.9 (3H, s), 1.7 (2H, brs), 1.6 (2H, brs), 1.4 (10H, m), 0.9 (2H, m). RMN-¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm): 165.0, 157.2, 154.1, 134.2, 131.6, 125.0, 117.4, 114.4, 111.1, 67.9, 34.7, 32.5, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 17.9, 14.0. EM (FAB) *m/z* (M-Cl); típica

distribución isotópica del Pd: 406(17%), 407(22%), 408(27%), 410 (24%), 412(6%). Anal. Calcd para $C_{19}H_{28}NO_2PdCl$ (445.02): C, 51.12; H, 6.28; N, 3.14. Encontrado: C, 52.10; H, 6.53; N, 3.18.

Procedimiento general para anclar el carbapaladaciclo 10 sobre la superficie de las sílices modificadas

A una disolución de **10** (178 mg) en cloroformo purgado con nitrógeno se añaden bajo atmósfera de nitrógeno la sílice funcionalizada con grupos mercaptopropilo (1 g) y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, 6.5 mg, 10%). La suspensión se agita magnéticamente a 80°C bajo nitrógeno durante 20 h. El sólido se filtra y se extrae en montaje Soxhlet con diclorometano durante 24 h. Tras secar los sólidos (a 45°C bajo vacío de 10^{-1} Torr durante 2 h), la cantidad de paladio se determina por espectrofotometría de absorbancia atómica cuantitativa.

Procedimiento general de acoplamiento Suzuki catalizado por los sólidos PdL@SiO₂ y PdL@MCM-41 para bromuros, cloruros y fluoruros de arilo en agua.

Las reacciones de Suzuki en agua se llevaron a cabo agitando magnéticamente el correspondiente haluro de arilo (0.2 mmoles), el ácido borónico (0.3 mmoles, 1.5 equivalentes) y K_2CO_3 (0.4 mmoles, 2 equivalentes) en agua, agua:dioxano ó dioxano (5 mL), en presencia del catalizador sólido (5% molar en Pd) a temperatura de reflujo. En agua y agua/dioxano el curso de la reacción se sigue sacando periódicamente alícuotas de la fase acuosa (0.5 mL), extrayéndolas con acetato de etilo y analizando el extracto por CG usando nitrobenzoceno como patrón externo. Cuando dioxano puro es el disolvente, las alícuotas (0.1 mL) tomadas se analizan directamente por CG usando nitrobenzoceno como patrón externo.

Procedimiento de síntesis de los haluros de arilo anclados a sílice XPhCONH@SiO₂ (X: Cl, Br, I).

Una disolución del correspondiente cloruro de acilo (p-cloro: 0.919 g; p-bromo: 1.15 g; p-iodo: 1.4 g, 5.25 mmoles) en THF seco (10 mL) se añade en un matraz de fondo redondo en presencia de sílice funcionalizada con grupos aminopropilo sobre su superficie (1 g) y piridina (404 μ L, 5 mmoles) bajo nitrógeno. La suspensión se agita magnéticamente a 40°C bajo nitrógeno durante 12 h. El sólido se separa por centrifugación y se lava con 20 ml de HCl/H₂O (5% v/v, 3 veces), 20 ml de K_2CO_3/H_2O

(0.02 M, 2 veces), agua bidestilada (2 veces) y etanol (2 veces). El sólido se deja secar y se extrae con un equipo Soxhlet con CH_2Cl_2 durante 24h. Tras secar el sólido (a 45°C bajo vacío de 10^{-1} Torr durante 2 h), la cantidad anclada se determina por análisis químico de combustión y se confirma por análisis termogravimétrico; CPhCONH@SiO_2 : 0.40 mmolxg^{-1} ; BrPhCONH@SiO_2 : 0.54 mmolxg^{-1} , IPhCONH@SiO_2 : 0.88 mmolxg^{-1} .

Prueba de las tres fases para PdL@SiO₂.

Una disolución de 4-cloroacetofenona (0.2 mmoles), ácido fenilborónico (0.3 mmoles, 1.5 equivalentes) y K_2CO_3 (0.4 mmoles, 2 equivalentes) en agua (5 ml) se agita magnéticamente en presencia de PdL@SiO₂ (30 mg) y XPhCONH@SiO₂ (X: Cl, Br, I, 200 mg) a 100°C durante 2 h. El sobrenadante se analiza por CG (conversión >99%) y el sólido se separa mediante filtración a vacío cuando la disolución está aún caliente para asegurar la solubilidad del borónico remanente y los productos. La sílice se lava con etanol y se extrae con un sistema Soxhlet utilizando etanol como disolvente durante 24 h. El sólido se hidroliza en una disolución 2 M de KOH (1.68 g) en etanol:agua (10:5 ml) a 90°C durante 3 días. La disolución se neutraliza con HCl 10% v/v. (9.1 ml), se extrae con CH_2Cl_2 , se concentra en rotapavor y se analiza por CG-EM.

Procedimiento de síntesis de AlMCM-41.

A una disolución de bromuro de cetiltrimetil amonio (3.68 g) e hidróxido de tetrametil amonio (8.49 g) en agua (32.6 g) se le añadió hidróxido de aluminio (0.48 g) y la mezcla se agitó (200 rpm) durante 1 h. A continuación se añadió sílice (5 g, Aerosil, Degussa) y la mezcla se agitó durante 1 h más hasta que se observa un gel homogéneo. El pH del gel fue 13.6. El gel se sometió a cristalización hidrotermal a 150°C durante 24 h. Tras este tiempo el pH final fue 11.6 y el sólido resultante se lavó con agua destilada (0.5 l por g), se secó a 60°C durante 24 h y se calcinó. El proceso de calcinación consistió en calentar de temperatura ambiente hasta 540°C bajo atmósfera de nitrógeno, con un aumento de temperatura de 5°Cxmin^{-1} , manteniendo los 540°C durante 10 h más de las cuales las 4 primeras son bajo flujo de nitrógeno y el resto bajo flujo de aire. La pérdida de peso durante la calcinación fue de aproximadamente un 40% y la relación final Si/Al fue de aproximadamente 15. La relación Si/Al se determinó por análisis químico tras disgregación de la muestra en HF concentrado.

Síntesis de oxima de 1-[4-(5-bromo-pentiloxi)fenil]etanona (15).

Una disolución de oxima de 4-hidroxiacetofenona (1.51 g, 10 mmoles) en acetona (100 ml) se añade gota a gota (2 ml/min) a una dispersión de 1,5-dibromopentano (10 ml, 73 mmoles) y K₂CO₃ (4.14 g, 30 mmoles) en acetona (20 ml) agitada magnéticamente y se calentó a temperatura de reflujo en un baño de silicona previamente termostalizado. Tras completar la adición, la mezcla se agitó durante 48 h más a temperatura de reflujo. La mezcla se filtra, el disolvente se elimina en rotavapor y el crudo obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ y se extrae con agua. La fase orgánica se reúne, se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y el CH₂Cl₂ se elimina en rotavapor. El residuo se trata con hexano (200 ml) y el producto finalmente se obtiene por filtración a vacío como un sólido blanco (rendimiento: 42%, pureza por CG >99%). IR (KBr, cm⁻¹): 2939, 2866, 1674, 1599, 1575, 1560, 1510, 1311, 1255, 1170, 833, 588. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 8.8 (1H, s), 7.6 (2H, d, J=9Hz), 6.8 (2H, d, J=9Hz), 4.0 (2H, t), 3.3 (2H, t), 2.3 (3H, s), 1.9 (2H, s), 1.8 (2H, s), 1.6 (2H, s). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 159.9, 155.6, 129.0, 127.4, 114.4, 67.7, 33.5, 32.5, 29.0, 24.8, 12.1. EM (FAB): *m/z* 301-299 (más picos a 151, 134, 120, 94, 77, 69). Anal. Calcd. para C₁₃H₁₈NO₂Br (300.22): C 52.0; H 6.0; N 4.7. Encontrado: C 51.6; H 5.7; N 2.8.

Síntesis del carbapaladaciclo derivado de la de oxima de 1-[4-(5-bromo-pentiloxi)fenil]etanona (16).

A una disolución metanólica (5 ml) de Li₂PdCl₄ (786 mg, 3 mmoles) y acetato de sodio (246 mg, 3 mmoles) se le añadió una disolución de **15** (602 mg, 2 mmoles) en metanol (15 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 72 h. Tras añadir agua destilada (20 ml), el carbapaladaciclo **16** precipita como un sólido verde (rendimiento: 95%, pureza por RMN 75%). IR (KBr, cm⁻¹): 3350, 2937, 2862, 1574, 1531, 1454, 1429, 1373, 1342, 1275, 1223, 1215, 1101, 1018, 966, 872, 804, 638, 555. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, DMSO-*d*⁶): 10.4 (1H, s), 9.8 (1H, s), 7.4 (1H, s), 7.2 (1H, d, J=15 Hz), 6.7 (1H, d, J=15 Hz), 4.0 (2H, s), 3.6 (2H, t), 2.2 (3H, s), 1.9 (2H, m), 1.7 (2H, m), 1.5 (2H, m). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, DMSO-*d*⁶): 167.5, 157.3, 154.7, 133.1, 128.3, 122.1, 111.8, 67.6, 35.5, 32.3, 29.1, 28.1, 24.6, 11.7. EM (FAB): distribución isotópica para M-Cl compatible con 1 Pd y 1 Br (%): *m/z* (teórica) 402 (11), 403 (22), 404 (38), 405 (22), 406 (53), 407 (0), 408 (38), 409 (0), 410 (12);

(encontrada) 19, 29, 43, 28, 53, 14, 37, 16, 13. Anal. Calcd para $C_{13}H_{17}NO_2ClPd$ (441.08): C 35.0; H 3.8; N 3.2; Pd 24.0. Encontrado: C 35.4; H 4.1; N 3.2; Pd 22.3.

Síntesis del carbapaladaciclo derivado de la oxima de bromuro de 3-[5-(4-acetil-fenoxi)pentil]-1-butil-imidazolio (17).

A una disolución color verde oscuro del complejo **16** (441 mg, 1 mmol) en THF (50 ml) se añadió 1-metilimidazol (239.1 μ l, 246.3 mg, 3 mmoles). La disolución pasó a tener un color verde brillante y se agitó magnéticamente en un baño de silicona previamente termostaticado a 50 °C en atmósfera de nitrógeno durante 3 días. Tras este tiempo el disolvente se elimina a vacío. Se añade éter dietílico (15 ml) y se filtra la mezcla. El complejo **17** bruto así obtenido se disolvió en diclorometano y se filtró para eliminar cualquier agregado de Pd metálico generado durante el proceso. El disolvente orgánico se eliminó a vacío y, tras lavar con éter dietílico (3x20 ml), se obtuvo el carbapaladaciclo **17** como un aceite viscoso de color verde. El producto se almacenó en atmósfera seca (480 mg, rendimiento: 92%). IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 3120, 2941, 2868, 1580, 1596, 1539, 1525, 1458, 1421, 1375, 1336, 1308, 1287, 1277, 1229, 1209, 1167, 1107, 1043, 1028, 962, 818, 741, 699, 660, 640, 621. RMN- 1H δ_H (ppm, 300 MHz, DMSO- d_6): 8.9 (1H, s), 8.2 (1H, s), 7.5 (1H, t, 1.5 Hz), 7.4 (1H, s), 7.2 (1H, t, 9 Hz), 6.9 (1H, d, 9Hz), 6.7 (1H, dd, 3Hz, 1.5Hz), 3.9 (2H, t, 7Hz), 3.8 (2H, s), 3.7 (3H, d, 1.5 Hz), 2.2 (3H, s), 1.7 (2H, m), 1.6 (2H, m), 1.4 (2H, m). RMN- ^{13}C δ_C (ppm, 300 MHz, DMSO- d_6): 159.5, 154.7, 151.8, 140.5, 138.4, 136.9, 135.6, 122.6, 121.1, 109.4, 65.3, 55.3, 49.0, 45.6, 34.5, 32.1, 22.4. Anal. Calcd para $C_{17}H_{23}N_3O_2BrClPd$ (523.20): C 39.0; H 4.4; N 8.0; Pd 20.3. Encontrado: C 40.8; H 5.3; N 10.9; Pd 14.3.

Adsorción de 17 en AlMCM-41.

El complejo de paladio **17** (200 mg) se disolvió en una mezcla etanol:diclorometano (2:1 v/v, 24 ml) y la disolución se agitó magnéticamente (500 r.p.m.) en un baño de silicona previamente termostaticado a 40 °C en presencia de 2 g de AlMCM-41 previamente deshidratada. Tras 24 h, la mezcla se filtró a vacío y el sólido se lavó exhaustivamente mediante montaje Soxhlet con diclorometano. El sólido amarillo pálido obtenido se mantuvo en un desecador durante 24 h.

Procedimiento típico para las reacciones de Suzuki usando 17@AIMCM41 como catalizador.

p-Haloacetofenona (0.1 mmoles), ácido fenilborónico (18.3 mg, 0.15 mmoles) y bromuro de tetrabutil amonio (TBAB, 16.1 mg, 0.05 mmoles) se colocan en un matraz de fondo redondo de doble boca. Se añaden tolueno (2.5 ml) y tributilamina (47.5 μ L, 37.1 mg, 0.2 mmoles) y la disolución se agitó magnéticamente en un baño de silicona previamente termostatzado a 110 °C en presencia de 17@AIMCM-41 (42.6 mg, 2% molar en Pd). La evolución de la reacción se siguió sacando periódicamente alícuotas del líquido sobrenadante (0.1 ml) tras haber parado la agitación por medio minuto, y analizandolas por CG usando nitrobenzeno como patrón externo. Los productos se confirmaron por CG-EM.

Recuperación y reuso el catalizador sólido 17@AIMCM41.

Tras una reacción de Suzuki como se describe más arriba en el procedimiento típico, usando 4-yodoacetofenona (4 veces la cantidad de reactivos, disolvente y catalizador), el sólido se separó por filtración a vacío en caliente. El sólido se lavó con diclorometano (300 ml por 100 mg de sólido) y se secó 30 min a vacío. El sólido seco se pesó y se usó para la siguiente reacción añadiendo las cantidades proporcionales de reactivos y disolvente para mantener las relaciones sustrato/catalizador y disolvente/reactivos constantes en la serie de reusos.

Procedimiento de síntesis del catalizador polimérico PdL@PS.

Una mezcla de estireno (0.545 g, 5.23 mmoles), carbapaladaciclo **10** (50 mg), divinilbenceno (50 mg, 0.38 mmoles), tolueno (0.3 ml) y 1-dodecanol (1.5 ml) se introducen en un matraz de fondo redondo y se purga con nitrógeno durante 15 minutos. Tras este tiempo, se añade 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, 75 mg) y la mezcla se agita magnéticamente a 80° C durante 24 h. Al cabo de este tiempo se observa un sólido precipitado, el cual se recupera por filtración y se lava exhaustivamente en montaje Soxhlet con diclorometano durante 24 h. El contenido de complejo en el polímero se determina por el análisis químico de combustión de nitrógeno.

Procedimiento de síntesis del catalizador polimérico PdL@PEA.

El carbapaladaciclo **10** (50 mg) y dimetacrilato de etilenglicol (1.5 ml) se disuelven en tolueno (2.1 ml) y etanol (0.9 ml). La mezcla de polimerización se

burbujea con nitrógeno durante 30 minutos y se añade AIBN (25 mg) y la mezcla se agita magnéticamente a 80° C durante 24 h. Al cabo de este tiempo se observa un sólido precipitado, el cual se recupera por filtración y se extrae exhaustivamente en un sistema Soxhlet con diclorometano durante 24 h. El contenido de complejo en el polímero se determina por el análisis químico de combustión de nitrógeno.

Síntesis del carbapaladaciclo sililado precursor 18.

La oxima de carbapaldaciclo **9** previamente sintetizada (730 mg, 2.5 mmoles) se introduce en un matraz de fondo redondo de dos bocas previamente seco y purgado con corriente de nitrógeno. Se añade THF anhidro (25 ml) bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla se agita magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostatzado a 65°C bajo nitrógeno hasta alcanzar una disolución transparente color amarillo oscuro. 3-Isocianopropiltrietoxisilano (1.875 ml, 7.5 mmoles) se añade lentamente y la reacción se deja agitando a 65°C bajo nitrógeno durante 24 h. La evolución de la reacción se sigue sacando periódicamente muestras de 0.5 ml y observando el descenso de la banda de isocianato a 2275 cm⁻¹ junto a la aparición de las bandas correspondientes al grupo carbamato en el espectro de IR. A las 24 horas la mezcla se concentra en rotavapor, se añade hexano (500 ml), la disolución se enfría y el precursor precipita como un sólido negro. El sólido se obtiene mediante filtración a vacío bajo atmósfera de nitrógeno y se guarda en un vial con tapón de rosca bajo argón (1.2 g, 61%). IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3315, 2975, 2930, 2885, 2275, 1768, 1745, 1580, 1580, 1550, 1525, 1460, 1440, 1390, 1375, 1340, 1280, 1235, 1200. RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 8.15 (bs), 6.95 (1H, d), 6.7 (1H, s), 6.55 (1H, d), 5.85 (bs), 3.75 (10H, q), 3.25 (3-4H, s), 2.2 (3H, s), 1.7 (3-4H, s), 1.25 (16H, t), 0.75 (3-4H, bs). RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, DMSO-*d*⁶): 180.1, 158.2, 154.6, 154.1, 130.6, 120.8, 113.0, 58.9, 44.1, 26.0, 23.1, 18.5, 13.2, 7.9. EM (FAB): distribución isotópica obtenida para **18** compatible con 1 Pd (entre paréntesis, % relativo respecto al pico principal del conjunto de picos moleculares): m/z 719(41), 721(41), 722(81), 723(100), 725(96), 727(44); otras series de picos a m/z 645, 503 (pérdida de un grupo propildietoxisililo) y 423. Anal. Calcd. para C₂₈H₅₀N₃O₁₀ClSi₂Pd (786.5): C 42.72; H 6.35; N 5.34; Pd 13.47. Encontrado: C 42.06; H 6.25; N 5.27; Pd 14.21.

Síntesis de PdL ∞ PMOs. Procedimiento general.

El compuesto **18** se usa en combinación con ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como fuente de silicio en la síntesis de PdL ∞ PMOs y bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) como agente director de estructura. Las proporciones molares de los componentes en el gel de síntesis fueron:

1.0 Si : 0.12 CTABr : 8.0 NH₃ (20 %) : 114 H₂O : 10 EtOH

Se probaron varias relaciones molares TEOS:**18**, obteniendo materiales bien estructurados cuando la relación molar no excede de 95:5, correspondiendo a una relación TEOS:**18** de 73:17 en peso. Tras mezclar los reactivos y agitar la mezcla durante 2 horas a 20° C, el gel resultante se transfiere a un recipiente de polietileno y se calienta a 90° C durante 4 días. El sólido obtenido se lava con agua y se seca al aire a 60° C. El agente director de estructura se elimina mediante la extracción del sólido con una disolución etanólica diluida de HCl a 40° C durante 2 h (20 ml de HCl etanólico 0.5 para 0.5 g de sólido).

Medición de las cinéticas de reacción en agua.

Los ácidos *p*-bromobenzoico (804 mg, 4 mmoles) y fenilborónico (732 mg, 6 mmoles), junto a carbonato de potasio (2.208 g, 8 mmoles) se disuelven en agua (100 ml) a 100° C. El correspondiente catalizador sólido (0.005 % molar en Pd) se coloca en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml en un baño de aceite de silicona termostaticado a 100 °C, se le añade la disolución acuosa y la suspensión se agita magnéticamente. La evolución de la reacción se sigue sacando periódicamente alícuotas de 50 μ l, enfriandolas en baño de hielo, diluyendolas con CH₃CN (1 ml) y analizandolas por HPLC-UV (volumen inyectado: 20 μ l), midiendo la absorbancia del ácido *p*-bromobenzoico a λ =239 nm y del ácido *p*-fenilbenzoico a λ =273 nm.

Procedimiento general para las reacciones de acoplamiento de Suzuki catalizadas por PdL37 ∞ PMO.

p-Bromoacetofenona (19.9 mg, 0.1 mmoles), ácido fenilborónico (18.3 mg, 0.15 mmoles) y carbonato de potasio (27.6 mg, 0.2 mmoles) se disuelven en agua (2.5 ml) y la disolución se agita magnéticamente en presencia de PdL37 ∞ PMO (270 mg, 10% molar en Pd) a temperatura de reflujo durante 24 h. La mezcla se deja enfriar y se extrae

con acetato de etilo (2×20 ml). La fase orgánica se concentra en rotavapor y se analiza por CG y CG-EM usando nitrobenceno como patrón externo.

Determinación del sangrado de paladio en los sólidos PdL∞PMO.

La posible migración de especies catalíticamente activas desde el soporte a la disolución (las cuales actuarían como un catalizador homogéneo) se estudió mediante la extracción de una muestra de 5 ml a un tiempo de reacción donde la conversión es del 35%. La filtración se lleva a cabo en caliente para evitar la posible redeposición de especies de paladio en disolución por un descenso de temperatura, usando un filtro de acero swinney 13 mm (Millipore) acoplado a una jeringa de vidrio de 5 ml previamente calentada a aproximadamente 100° C. El filtrado se deja reaccionar durante 22 horas más a 100° C. La evolución del filtrado se sigue por HPLC-UV. Los resultados se comparan con los obtenidos para una reacción llevada a cabo en idénticas condiciones donde no se procede al filtrado del catalizador sólido.

Recuperación y reuso del catalizador PdL37∞PMO.

Una disolución de *p*-bromoacetofenona (19.9 mg, 0.1 mmoles), ácido fenilborónico (18.3 mg, 0.15 mmoles) y carbonato de potasio (27.6 mg, 0.2 mmoles) en agua (2.5 ml) se agita magnéticamente en presencia de PdL37∞PMO (135 mg) a temperatura de reflujo durante 24 h. Se añaden 2.5 ml de agua y la mezcla se filtra a vacío en caliente. El sólido se lava con agua (2.5 ml) y acetato de etilo (20 ml), y la fase líquida obtenida en el filtrado se extrae con acetato de etilo para obtener el resultado de conversión y selectividad mediante su análisis por CG y CG-EM. El catalizador recuperado se seca y se pesa, y se lleva a cabo una nueva reacción usando las cantidades de reactivos y disolvente proporcionales al peso del catalizador recuperado con el fin de mantener la relación sustrato/catalizador y la concentración inicial de sustrato constante. El contenido en paladio del sólido se mide en el primer y en el último reuso.

Prueba de las tres fases para PdL37∞PMO.

Una disolución de 4-bromoacetofenona (0.1 mmoles), ácido fenilborónico (0.3 mmoles, 1.5 equivalentes) y K₂CO₃ (0.4 mmoles, 2 equivalentes) en agua (2.5 ml) se agita magnéticamente en presencia de PdL37∞PMO (135 mg) y BrPhCONH@SiO₂ (185 mg) a 100° C durante 24 h. El sobrenadante se analiza por CG (conversión >99%)

y el sólido se separa mediante filtración a vacío cuando la disolución está aún caliente para asegurar la solubilidad del borónico remanente y los productos. La sílice se lava con etanol y se extrae en montaje Soxhlet con etanol durante 24 h. El sólido se hidroliza con una disolución 2 M de KOH (1.68 g) en etanol:agua (10:5 ml) a 90° C durante 3 días. La disolución se neutraliza con HCl 10% v/v. (9.1 ml), se extrae con CH₃CN y se analiza por HPLC-UV.

Purificación de SWNT.

Nanotubo HiPCO de la compañía Carbolex (100 mg) se agita magnéticamente en HNO₃ (3 M, 10 ml) a 100°C durante 24 h. La dispersión se centrifuga y el nanotubo obtenido se lava con agua bidestilada (2 veces) y THF (2 veces) por centrifugación hasta que el líquido de lavado fue transparente. El espectro Raman del SWNT purificado mostró los picos característicos a 1596, 1345 y 167 cm⁻¹. El análisis termogravimétrico del SWNT purificado medido bajo flujo de aire mostró una pérdida de peso del 88%, que indicaría que la cantidad de impurezas inorgánicas presentes en la muestra es nula o muy baja.

Procedimiento para anclar los grupos dicetilmetil amonio sobre el SWNT.

SWNT purificado (100 mg) se dispersó en una mezcla de cloruro de tionilo (25 ml) y DMF (1 ml). La mezcla se agita magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostaticado a 65°C durante 24 h. El SWNT clorado se aisló por filtración a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm) a vacío, se lavó con CH₂Cl₂ seco (50 ml) y rápidamente se introdujo en un matraz de fondo redondo de doble boca previamente secado que contenía una disolución de cloruro de dicetil-2-hidroxietil-metil amonio (1 g, 2 mmoles) en CH₂Cl₂ seco (5 ml) bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente. Entonces se añadió piridina (0.5 ml, 6.45 mmoles) y la dispersión se calentó a 45 °C durante 48 h bajo atmósfera de nitrógeno. El SWNT funcionalizado se filtró a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm) a vacío, y se lavó con CH₂Cl₂ mediante un equipo Soxhlet durante 6 h. Pérdida de peso por análisis termogravimétrico: 88%. Análisis elemental de una muestra de SWNT equilibrada al ambiente: C 79.62% H 3.21% N 1.39%. Carga de grupos amonio: 0.5 mmolesxg⁻¹.

Deposición de nanopartículas de paladio sobre SWNTs purificados o funcionalizados usando Pd(OAc)₂ como fuente de paladio.

Siguiendo el procedimiento descrito por el Prof. Reetz,¹¹³ Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 0.025 mmoles) se disolvió en THF anhidro (9 ml) y se filtraron 3 ml de esta disolución amarilla usando una jeringa de vidrio seca acoplada a un filtro de acero inoxidable swinney de 13 mm (Millipore) a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm) para eliminar cualquier especie de paladio insoluble. El filtrado se agitó magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostatzado a temperatura de reflujo durante 4 h bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de 50 mg del SWNT purificado (**Pd-SWNT-1**) ó del SWNT funcionalizado con la sal de amonio cuaternaria (relación molar Pd:sal de amonio 1:3, **Pd-R₃N⁺SWNT-1**). Tras este tiempo la agitación se detuvo y, tras deposición del sólido, el sobrenadante se observó incoloro. Los materiales Pd/SWNT se filtraron a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm) a vacío, se lavaron con THF seco (100 ml) y se secaron. Pérdida de peso por análisis termogravimétrico: 88% (**Pd-SWNT-1**). Análisis de paladio: 0.149 mmolesxg⁻¹ (**Pd-SWNT-1**), 0.136 mmolesxg⁻¹ (**Pd-R₃N⁺SWNT-1**).

*Deposición de nanopartículas de paladio sobre SWNT purificado usando la oxima de carbapaladaciclo **9** como fuente de paladio.*

Una disolución amarilla oscura del complejo de paladio (8.7 mg, 0.03 mmoles) en THF anhidro (10 ml) se agitó magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostatzado a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de 50 mg del SWNT purificado (**Pd-SWNT-2**). La evolución de la reacción se siguió periódicamente parando la agitación por 1 min antes de sacar una alícuota de 100 µl de la solución sobrenadante. Esta alícuota se diluyó en THF (aproximadamente 3 ml) y se analizó por espectroscopia UV-Visible. Tras 48 h, el Pd/SWNT se filtró a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm), se lavó con THF seco (100 ml) y se secó. Pérdida de peso por análisis termogravimétrico: 82%. Análisis de paladio: 0.537 mmolesxg⁻¹ (**Pd-SWNT-2**).

Procedimiento para la medición del potencial de reducción en los compuestos de paladio.

Una disolución de Pd(OAc)₂ (6.7 mg, 0.03 mmoles) ó de carbapaladaciclo **9** (8.7 mg, 0.03 mmoles) en THF (50 ml) se agitó magnéticamente en presencia de los

correspondientes electrodos de platino, usando una electrodo de calomelano saturado de KCl (SCE) como electrodo de referencia ($E^0 = 0.2412$ vs. SHE, SHE: electrodo patrón de hidrógeno), controlando los potenciales de electrodo mediante un potenciostato. La velocidad de barrido fue de 100 mVxs^{-1} .

Procedimiento de reacción típico para reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por materiales Pd-SWNT ó Pd/C.

Pd-SWNT-1 (3 mg, 0.01 % molar en Pd.) se introdujo en un matraz de fondo redondo de doble boca y se añadió yodobenceno (496.8 μl , 4.44 mmoles), estireno (765.1 μl , 6.69 mmoles), tributilamina (2.014 ml, 8.92 mmoles) y DMF (5 ml). Para los otros catalizadores basados en SWNT ó para Pd/C la cantidad de catalizador sólido se mantuvo constante (3 mg), mientras que la cantidad de reactivos y disolvente se varió con el fin de mantener constante la relación molar sustrato/paladio y la concentración. La suspensión resultante se agitó magnéticamente en un baño de aceite de silicona termostatizado a 140 °C. Tras parar la agitación, se extrajeron periódicamente muestras de 50 μl del sobrenadante y se analizaron por CG, usando nitrobenceno como patrón externo. A la hora la reacción se enfrió durante 15 min y se añadió CH_2Cl_2 (10 ml). La mezcla se agitó durante 5 min, se filtró a través de un filtro de membrana de PTFE (diámetro de poro: 0.2 nm) y el sólido se lavó con 100 ml de CH_2Cl_2 y se dejó secar. Todos los productos se caracterizaron por comparación con productos puros en CG y por CG-EM.

Capítulo 4. Paladio adsorbido en zeolitas: Modificación de la dureza-blandura del centro metálico de Pd mediante variación de la naturaleza de la zeolita.

Los materiales de sílice porosa presentan como principal característica su elevada área superficial, ya sean éstos micro-, meso- o macroporosos. Las zeolitas son un claro ejemplo de materiales silíceos microporosos de alta superficie.^{51,54,55} Esta propiedad los hace adecuados para soportar y dispersar una alta cantidad de la especie catalítica sobre toda su superficie tanto interna como externa por simple interacción iónica.^{2,114-116} En este capítulo se describe la introducción de paladio en diferentes estructuras zeolíticas bien por intercambio iónico o bien por impregnación.^{110,111,117,118} Se demostrará que la dureza ó blandura del centro metálico Lewis puede modularse en función del entorno electrónico de la zeolita que lo engloba, el cual viene dado en función de la naturaleza y composición química de la zeolita hospedadora. La modificación de la dureza ó blandura del centro de paladio en función de la zeolita que lo soporta repercute en la actividad catalítica del centro de paladio adsorbido en diferentes zeolitas para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos, lo que se comprobará mediante estudios cinéticos comparativos de los distintos catalizadores. A mayor dureza del centro Lewis de paladio, mayor actividad, por lo que las zeolitas más dadoras de electrones provocarán un descenso en la actividad catalítica. Se ha observado una correlación entre la capacidad dadora de densidad electrónica para las diferentes zeolitas calculada teóricamente y su influencia en la actividad catalítica para la cicloisomerización.

Los catalizadores de paladio adsorbido en zeolitas son recuperables y reusables para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos tras la conveniente reactivación del centro metálico. El tolueno puede ser reemplazado por CO₂ supercrítico como disolvente, lo que, unido a la excelente economía atómica del proceso (todos los átomos de la molécula reactiva se mantienen en el producto final), hacen que este proceso sea altamente eficiente desde un punto de vista medioambiental.

4.1. Zeolitas: Incorporación de sales de paladio.

Las *zeolitas*^{51,54-56} son sólidos microporosos cristalinos con un área superficial entre 500 y 800 m²xg⁻¹, como consecuencia de la red de canales en el interior de las partículas. Como se comentó en la *sección 1.2.2*, están químicamente formadas por tetraedros de SiO₄⁴⁻ y AlO₄⁵⁻ donde los átomos de Si y Al se encuentran situados en el

centro y los átomos de oxígeno en las esquinas del tetraedro. Estos tetraedros se encuentran organizados en subestructuras conocidas como bloques de construcción, los cuales a su vez se combinan para formar diferentes estructuras cristalinas, cada una de ellas correspondiente a una zeolita.⁵⁷ Las unidades de AlO_4^{5-} producen cargas negativas en la red que han de ser compensadas por cationes.

Una característica particular de las zeolitas es su alta capacidad de adsorción de agua. De hecho, una zeolita a temperatura ambiente posee aproximadamente un 20% en peso de agua, que ha de ser eliminada a altas temperaturas, a fin de dejar espacios internos vacíos, que pueden ser accesibles a huéspedes. Un proceso bien conocido para introducir cationes en zeolitas es el llamado *intercambio iónico*, que consiste en agitar la zeolita en una disolución acuosa de una sal del catión a introducir, lo que produce la salida del catión presente en el interior de la zeolita y la entrada del nuevo catión deseado desde de la disolución.

Un proceso relacionado con el intercambio iónico es la llamada *impregnación a volumen de poro*, que consiste en la adición sobre la zeolita de la disolución del metal deseado hasta alcanzar el volumen máximo de líquido adsorbible por los espacios interiores de la zeolita. Esta metodología presenta una serie de ventajas e inconvenientes frente al intercambio iónico. Entre las ventajas cabe citar: 1- permite introducir especies sin necesidad de intercambiar los cationes ya presentes en el interior de la zeolita, 2- no se pierde metal en la incorporación, lo que lo hace más atractivo que el intercambio cuando se usan metales preciosos, 3- pueden usarse otros disolventes que no sean agua. Entre las desventajas de la impregnación frente al intercambio iónico se encuentran: 1- la especie impreganda corresponde a un par iónico y es, por tanto, diferente del catión metálico, 2- la dispersión en el interior de la zeolita de la especie introducida es mucho menor, 3- la homogeneidad del material es menor, ya que se pueden crear partículas más o menos cargadas.

En el presente estudio ambos procesos, intercambio iónico e impregnación, fueron llevados a cabo usando como sal de paladio el PdCl_2 . La impregnación se llevó a cabo mediante la disolución de esta sal a 60°C en el volumen de agua requerido para “llenar” los microporos de la zeolita (volumen de poro), tras la cual se adicionó gota a gota sobre la zeolita previamente deshidratada. Los volúmenes de poro se determinaron previamente para cada zeolita mediante la técnica habitual de adsorción isoterma de gas. En la tabla 4.1. figuran los parámetros físico-químicos y analíticos más relevantes de diversas zeolitas impregnadas con PdCl_2 . También se incluye la sílice amorfa

impregnada, que servirá para comprobar el efecto de la existencia de microporosidad en el soporte.

Tabla 4.1. Lista de catalizadores empleados en el estudio de dureza/blandura. Parámetros físico-químicos y analíticos más relevantes de diversos soportes impregnados con PdCl₂.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área superficial (m ² /g)	Si/Al	
PdCl ₂ -SiO ₂	amorfa	200	∞	
PdCl ₂ -HBeta PdCl ₂ -NaBeta PdCl ₂ -H,NaBeta	7.5x5.7 6.5x5.6	730	12.5	
PdCl ₂ -(Si)Beta		460	∞	
PdCl ₂ -(Si,Ge)Beta		460	15 ^a	
PdCl ₂ -HY	7.4	780	15	
PdCl ₂ -NaY PdCl ₂ -KY PdCl ₂ -CsY		780	2.6	
PdCl ₂ -NaX PdCl ₂ -KX PdCl ₂ -CsX		570	1.4	
PdCl ₂ -GeNaX		570	1 ^b	
PdCl ₂ -USY (desal.) ^c		710	14	
PdCl ₂ -HZSM-5		5.3x5.6	430	15

^a Si/Ge ^b Ge/Al ^c zeolita Y desaluminizada

El PdCl₂ es bastante soluble en agua, pero su solubilidad es total mediante la adición de cantidades estequiométricas de amoníaco para producir la sal [Pd(NH₃)₄]²⁺·2Cl⁻. Esta especie se usó para el intercambio iónico de diferentes zeolitas. En el procedimiento descrito por el Prof. Zhang¹¹⁰⁻¹¹² el amoníaco ligado al metal se evacúa mediante calentamiento bajo O₂, dando lugar al complejo Pd²⁺-zeolita, el cual se caracteriza por la aparición en UV-Vis de una banda típica sobre 400 nm. En la figura 4.1. se muestran los espectros UV-Vis para la zeolita HBeta conteniendo especies de paladio y que sirve para ilustrar los espectros observados para los otros catalizadores. Los parámetros físico-químicos y analíticos más importantes de diversas zeolitas intercambiadas con [Pd(NH₃)₄]²⁺ coinciden con los que se han indicado en la tabla 4.1.

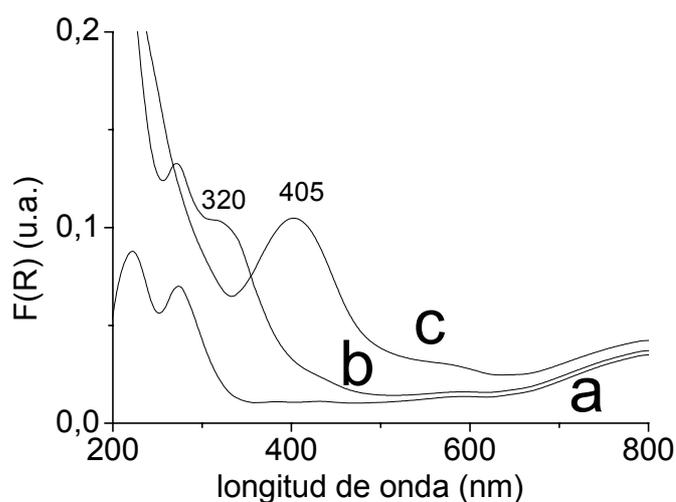


Figura 4.1. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible (representada como la función Kubelka-Munk de la reflectancia, R) de HBeta (a), Pd(NH₃)₄²⁺-HBeta (b) y Pd²⁺-HBeta (c)

4.2. Modificación de la dureza-blandura del centro metálico a través de la naturaleza de la zeolita.

La obtención de Pd²⁺ intercambiado en el interior de zeolitas permite la influencia directa de la densidad electrónica de la propia zeolita sobre el centro metálico. Considerando el Pd²⁺ como un ácido de Lewis se podría considerar que la zeolita actúa como un *macroligando* que acompleja al metal. También cabe esperar que el resto de especies de Pd adsorbidas sean sensibles a la naturaleza de la zeolita que actúa como matriz.

Los conceptos de dureza/blandura fueron introducidos por el Prof. Pearson en 1963.^{119,120} Los centros con relación radio/carga baja se les conoce como duros (la carga está localizada en menor espacio), mientras que los centros con relación radio/carga alta se les conoce como blandos. Estos conceptos son aplicables a ácidos de Lewis como el Pd²⁺.¹²¹ El Pd²⁺ tiene una dureza intrínseca que viene dada por la relación entre su carga (+2) y su radio iónico (82 pm). Pero, según la densidad electrónica que el paladio reciba de su entorno químico (δ^-), la carga formal cambiará, de manera que ligandos más dadores de electrones disminuirán la dureza del centro de paladio.

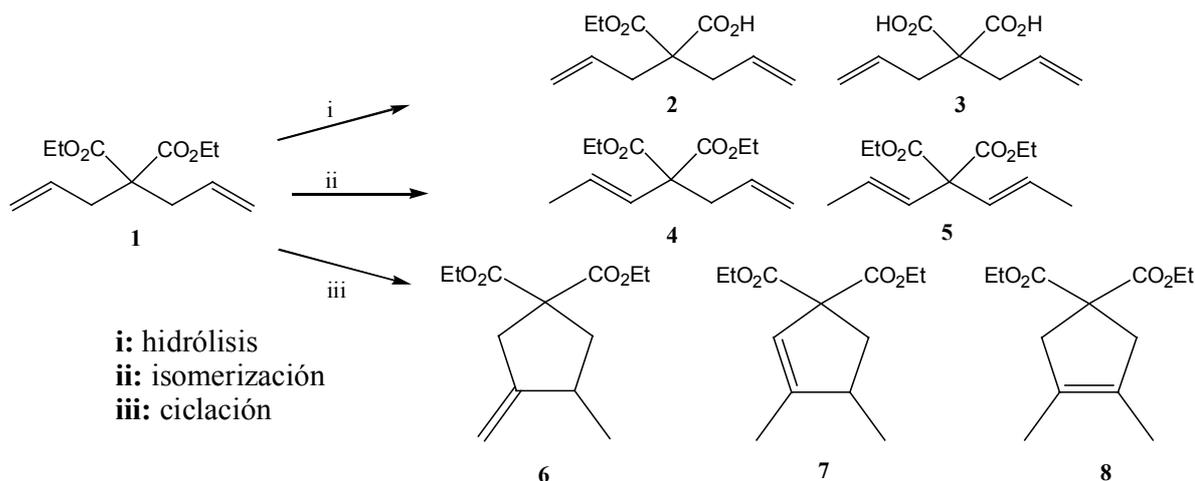
Es un hecho conocido, estudiado tanto experimentalmente¹²²⁻¹²⁶ como por cálculos teóricos^{122-125,127-131} que la densidad de carga de los oxígenos en red de las zeolitas puede ser modificada básicamente de dos formas:

- 1- Mediante la sustitución de los cationes intercambiables por otros de distinta relación radio/carga, de manera que al aumentar esta relación disminuye su interacción con los oxígenos en red y, por tanto, deja éstos con mayor densidad electrónica.
- 2- Mediante la sustitución isomórfica de los átomos de red, de manera que la introducción de átomos de relación radio/carga mayor aumentan la densidad de carga electrónica sobre los átomos de oxígeno. Así la sustitución de átomos de Al^{3+} por Si^{4+} aumentan la densidad electrónica de la zeolita, mientras que átomos de Ge^{4+} por Si^{4+} vuelve los oxígenos más negativos.

En definitiva, la formación de centros de paladio en el interior de zeolitas con densidad electrónica mayor conllevará un descenso en la dureza de estos centros de paladio, y viceversa. Por tanto, la dureza/blandura de un centro Lewis debería ser modificada en algún grado por la naturaleza de la zeolita que lo alberga.

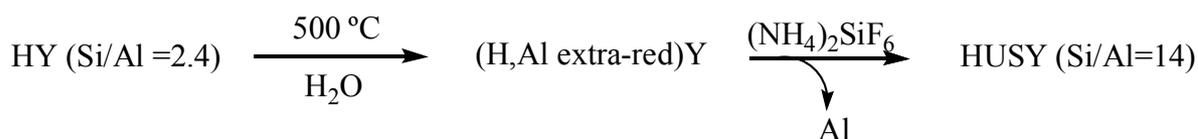
4.3. Uso de la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos como reacción patrón.

La posibilidad de modular la dureza/blandura del paladio adsorbido en la zeolita y, por tanto, su actividad catalítica se estudió eligiendo una reacción unimolecular previamente descrita¹³²⁻¹³⁹ donde el paladio actúa como ácido de Lewis, *la ciclación de 1,6-heptadienos*. En esta ciclación el paladio coordina simultáneamente los dos dobles enlaces terminales y provoca su acoplamiento, de forma que el producto proviene de una ciclación intramolecular. Los productos y posibles subproductos se representan en el esquema 4.1.



Esquema 4.1. Diferentes productos observadas en la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo

Para modular la naturaleza de la acidez Lewis del centro metálico se usaron las zeolitas faujasita Y, Beta y ZSM-5 (ver tabla 4.1) con diferente densidad electrónica, la cual se varió bien por cambios en la naturaleza del catión de compensación de carga, bien por la composición de red de la zeolita. La relación Si/Al se varió desde 2.4 hasta ∞ y se incorporó Ge en la red de una zeolita Beta. Los cationes de compensación de carga fueron H^+ (zeolitas menos dadoras y con acidez Brönsted) y Na^+ (zeolitas más dadoras de densidad electrónica y sin acidez Brönsted). En el caso de las zeolitas (Si)Beta, (Si,Ge)Beta y USY desaluminizada, donde la ausencia de Al^{3+} provoca que no exista un defecto de carga y, por tanto, que no existan cationes de compensación de carga, la introducción del Pd^{2+} se hizo exclusivamente mediante el método de impregnación a volumen de poro con $PdCl_2$. La zeolita denominada USY desaluminizada corresponde a una faujasita Y donde todo el Al extrared ha sido eliminado. El procedimiento de obtención de la zeolita USY desaluminizada¹⁴⁰ se muestra en el esquema 4.2.



Esquema 4.2. Procedimiento para producir la desaluminación efectiva de una faujasita protónica

De acuerdo con este último esquema, una zeolita NH₄Y fue desaluminizada por tratamiento con vapor para extraer el Al de posición de red a posición extrarred, y este Al extrarred generado en el proceso se eliminó completamente por disolución con hexafluorosilicato amónico. La ausencia de Al extrarred, responsable de la acidez Lewis en zeolitas,^{2,141} se demostró por la desaparición de la banda en IR a 1455 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción de piridina en centros de Al extrarred.¹⁴²⁻¹⁴⁵ El uso de zeolitas donde el Pd²⁺ fue introducido por impregnación con PdCl₂ condujo a unos resultados análogos a zeolitas donde el Pd²⁺ fue introducido por intercambio con [Pd(NH₃)₄]²⁺, observándose la misma influencia relativa de la naturaleza de la zeolita. Los resultados de actividad catalítica se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos para la reacción de 2,2-dialilmalonato de dietilo (0.5 mmol) en tolueno (10 ml) tras 1 hora a 110 °C en presencia de Pd soportado en zeolitas (1% de Pd en peso, 266 mg).

Entrada	Catalizador ^a	Conversión (%)	Distribución de Productos (%) ^b		TOF ^c (%/min)
			7+8 (7/8)	4+5 (4/5)	
1	PdCl ₂ (50 %)	37	25 (∞)	12 (9.5)	13
2	HBeta	35	6 (0)	25 (1.3)	-
3	Pd ²⁺ -HBeta	100	100 (0.1)	-	944
4	PdCl ₂ -HBeta	100	79 (0.2)	20 (0.6)	374
5	PdCl ₂ -H,NaBeta	75	48 (0.2)	25 (0.9)	174
6	Pd ²⁺ -NaBeta	<4	-	-	-
7	PdCl ₂ -NaBeta	<1	-	-	-
8	PdCl ₂ -(Si)Beta	70	69 (33.5)	1	232
9	PdCl ₂ -(Si,Ge)Beta	<2	-	-	-
10	Pd ²⁺ -HY	100	100 (0.1)	-	545
11	PdCl ₂ -HY	100	94 (0.1)	3	234
12	Pd ²⁺ -NaY	18	16 (0.4)	2	-
13	PdCl ₂ -NaY	<4	-	-	-
14	HUSY desalum	38	productos de hidrólisis		-
15	PdCl ₂ -USY desalum	83	69 (2.0)	12 (0.3)	96
16	PdCl ₂ -ZSM-5	89	76 (0.7)	13 (1.0)	230
17 ^d	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico (25 %)	30	-	25 (0)	-

^a Pd²⁺ corresponde a zeolitas intercambiadas y PdCl₂ a zeolitas impregnadas; los átomos entre paréntesis indican que pertenecen a la red y no son cationes de intercambio

^b El número entre paréntesis indica la relación molar 7/8 o 4/5

^c Definido como moles de (7+8) dividido entre moles de Pd por unidad de tiempo

^d 24 h

Como se deduce de la tabla, el uso de ácidos Brønsted puros produce predominantemente isomerización (entradas 2 y 17) o hidrólisis (USY, entrada 14), no

siendo detectables los productos de ciclación. Basándonos en la química clásica de carbocationes, una posible explicación para justificar la falta de actividad de la acidez Brønsted para formar ciclopentenos se basa en la conformación preferente de los grupos dialilos. Por otra parte, de acuerdo con la regla de Markovnikov, un mecanismo de carbocationes conduciría preferentemente a la formación de anillos de 6 miembros. La formación de anillos de 5 miembros se puede explicar mediante el efecto “plantilla” del Pd^{2+} , el cuál se mantiene coordinado simultáneamente a los dos grupos vinílicos de la molécula.

Por lo tanto, sólo las zeolitas con Pd en su interior conducen a la formación de ciclopentenos. La actividad entre catalizadores se comparó determinando la velocidad inicial de formación del producto ciclado mayoritario **8**, a partir de estudios cinéticos. Mediante el cálculo del TOF (Turnover Frequency, número de moléculas de producto formadas para un centro catalítico por unidad de tiempo) se compara la eficacia de cada centro de Pd^{2+} en diferentes catalizadores para las mismas condiciones de reacción.

De la tabla 4.2 se deduce que son los centros de Pd hospedados en zeolitas menos dadoras de densidad electrónica, o lo que es lo mismo, donde el Pd conserva una mayor acidez Lewis, los que presentan una mayor actividad (entradas 3, 4, 10 y 16). Un ligero aumento de la capacidad dadora electrónica de la zeolita por sustitución parcial de los H^+ por Na^+ (entrada 5) o por la eliminación del Al de red (entradas 8 y 15) conduce a un descenso en la actividad del catalizador, actividad que desaparece totalmente cuando se aumenta aún más la densidad electrónica de la zeolita (entradas 6, 7, 9, 12, 13). Las zeolitas preparadas por impregnación con PdCl_2 manifestaron una actividad algo menor que sus análogas de Pd^{2+} , aproximadamente la mitad (comparar entradas 3 y 4, y 10 y 11). La distribución de productos en función del tiempo para los catalizadores más activos PdCl_2 -HBeta y PdCl_2 -HZSM-5 se muestra en las figuras 4.2. y 4.3.

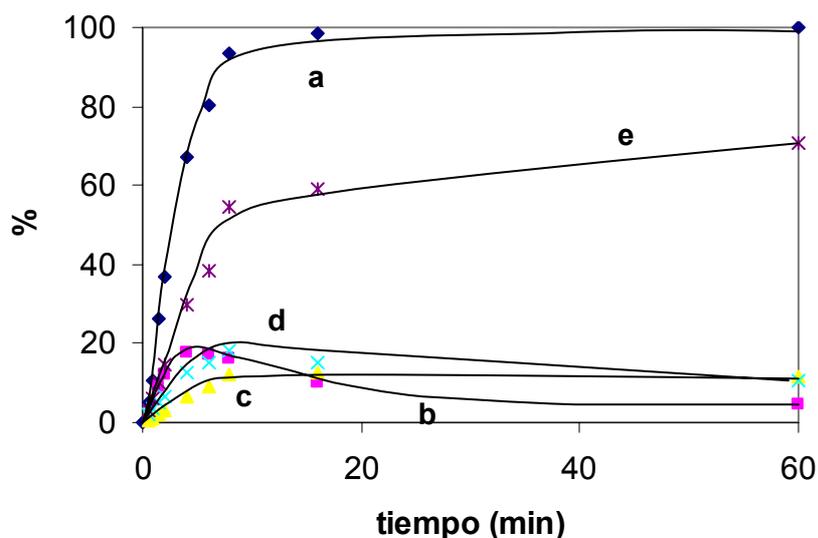


Figura 4.2. Conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo (a) y distribución de productos frente al tiempo para la cicloisomerización de 0.5 mmoles de reactivo en tolueno (10 ml) a 110 °C usando PdCl₂-HBeta como catalizador (266 mg, 5% molar en Pd); (b) compuesto 4, (c) compuesto 5, (d) compuesto 7, (e) compuesto 8.

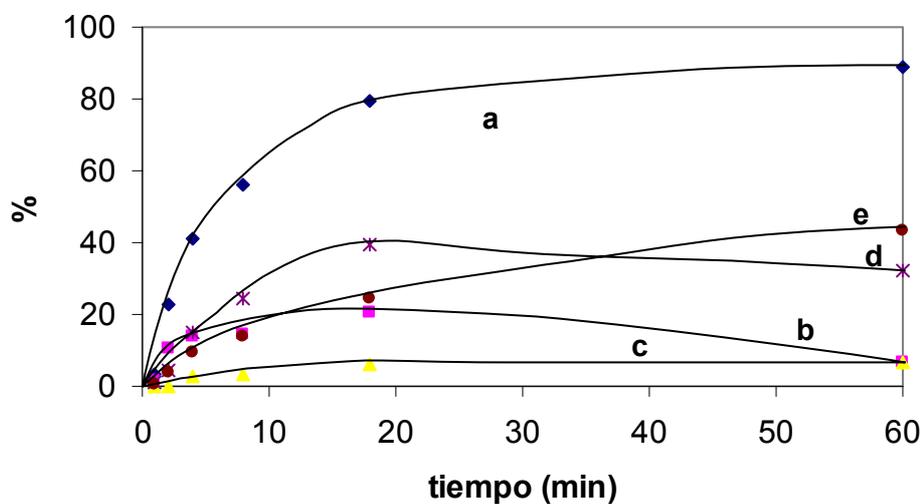


Figura 4.3. Conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo (a) y distribución de productos en el tiempo para la cicloisomerización de 0.5 mmoles de reactivo en tolueno (10 ml) a 110 °C usando PdCl₂-HZSM-5 como catalizador (266 mg, 5% molar en Pd); (b) compuesto 4, (c) compuesto 5, (d) compuesto 7, (e) compuesto 8.

De estas figuras se desprende que los productos mayoritarios corresponden a los productos ciclados **7** y **8**, mientras que se produce una pequeña cantidad de malonatos crotonicos **4** y **5**, como una reacción paralela e independiente a la ciclación. Probablemente los compuestos **4** y **5** provienen de la acidez Brønsted de la zeolita o de la actividad catalítica del paladio. Por otra parte, ambos productos ciclados **7** y **8** son primarios, ya que se forman desde el comienzo de la reacción, pero se observa que el ciclopenteno **7** es inestable en las condiciones de reacción y a tiempos de reacción más largos da lugar al isómero simétrico **8**. Esta isomerización se comprobó por un experimento alternativo donde exclusivamente el ciclopenteno **7** se coloca en presencia del catalizador PdCl₂-HBeta en las mismas condiciones de reacción (figura 4.4).

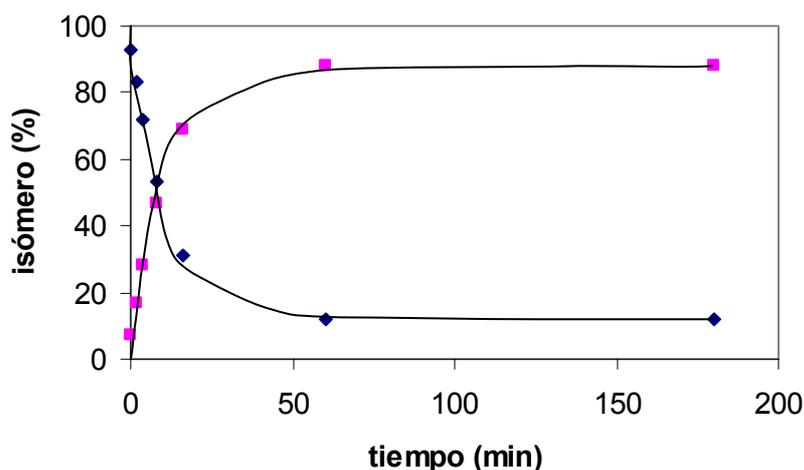
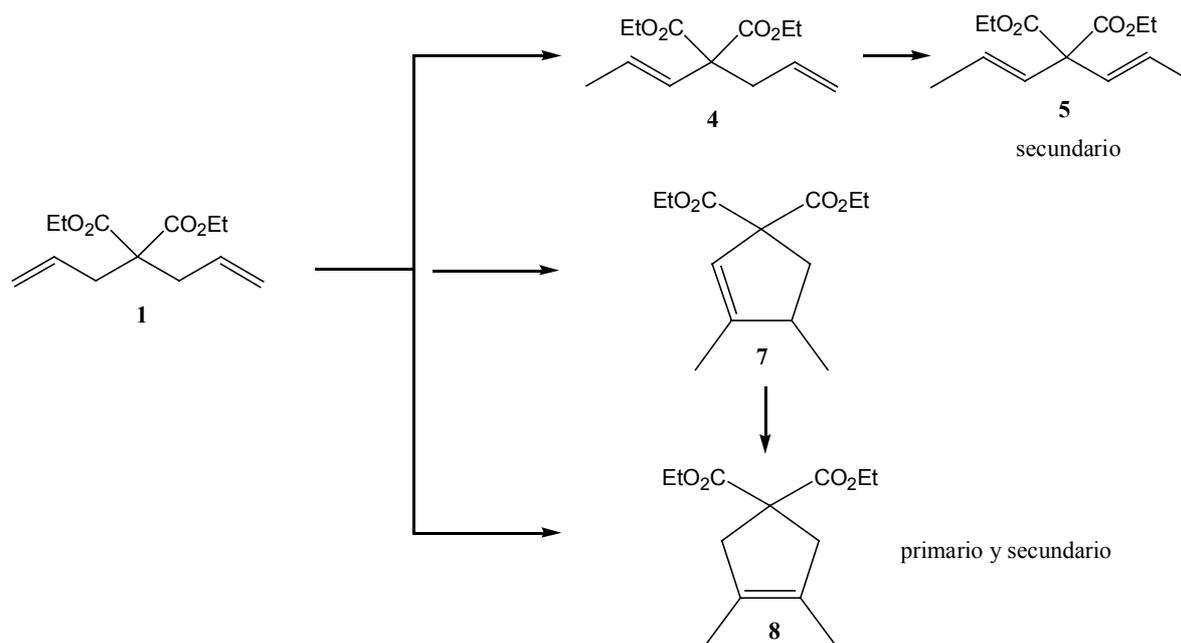


Figura 4.4. Isomerización del ciclopenteno **7** (◆) en ciclopenteno **8** (■) en la reacción de 0.5 mmoles de **7** en tolueno (10 ml) a 110 °C usando PdCl₂-HBeta como catalizador (266 mg, 5% molar en Pd).

Estos resultados nos permiten proponer el siguiente esquema reactivo para justificar la distribución de productos:

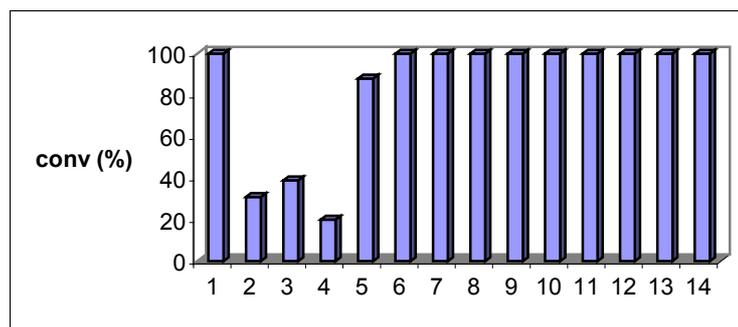


Esquema 4.3. Productos y esquema de reacción propuesto para la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo catalizada por paladio soportado en zeolitas

En conclusión, hemos demostrado que la dureza y blandura del centro Lewis de Pd²⁺ soportado en el interior de los zeolitas es modificada al variar la naturaleza de las zeolitas, de manera que el centro ácido se hace más blando y la actividad catalítica decrece al aumentar la capacidad dadora de electrones de la red de la zeolita. El orden de las zeolitas utilizadas de menor a mayor capacidad dadora es HBeta < HY < HZSM-5 < (Si)Beta ≈ H₂Na-Beta < HUSY << NaBeta ≈ NaY ≈ (Si,Ge)Beta. Este orden de dureza/blandura de la red de la zeolita coincide con los cálculos teóricos realizados sobre el HOMO-LUMO de la estructura zeolítica por diversos autores.^{122,125}

4.4. Reactivación y reuso del catalizador.

Uno de los puntos importantes en catálisis heterogénea consiste en el reuso de la zeolita con paladio soportado. Para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos se utilizó el más activo PdCl₂-HBeta, donde la incorporación del paladio se llevó a cabo por impregnación. En la figura 4.5 se muestran los resultados de reactivación y reuso del catalizador.



1. Reacción
2. Reuso con catalizador recuperado sin tratar
3. Reuso tras extracción Soxhlet
4. Reuso tras extracción Soxhlet + activación a 300° a vacío
5. Reuso tras filtración a vacío + activación a 300° al aire
6. Reuso tras extracción Soxhlet + activación a 500° a vacío
7. Reuso tras filtración a vacío + activación a 500° al aire
- 8-14. Reusos mismas condiciones que 7

Figura 4.5. Reusos y reactivación en la ciclación de 0.5 mmoles de 2,2-dialilmalonato de dietilo en tolueno (10 ml) a 110 °C usando PdCl₂-HBeta (5% molar en paladio) como catalizador. Conversión medida a 1 h de reacción.

Así, tras el primer uso, el catalizador PdCl₂-HBeta pierde gran parte de su actividad. La extracción exhaustiva de compuestos orgánicos adsorbidos en la zeolita no condujo a una reactivación significativa del catalizador. La reactivación se pudo conseguir tras filtración y lavado de la zeolita con tolueno y calcinación a 500°C en atmósfera ambiente. Este procedimiento de activación permitió 8 reusos sin pérdida alguna de actividad, en lo que constituye el primer ejemplo de reactivación de una zeolita con Pd²⁺ soportado. Es de reseñar el beneficio que supone la calcinación al aire frente a la calcinación a vacío (comparar entradas 3 y 4), lo que nos hace suponer que una reoxidación o desaglomeración del paladio en las cavidades de la zeolita PdCl₂-HBeta tras su uso permite la recuperación de la actividad catalítica.

4.5. Estudio del posible sangrado de paladio.

La pérdida de metal por migración desde el soporte a la disolución (conocido por la palabra inglesa “leaching”) es uno de los mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos más importantes. Una verdadera catálisis heterogénea debe evitar este fenómeno. Para tener la certeza que la catálisis se lleva a cabo en fase sólida y no por especies de metal extraídas en las condiciones de reacción, se filtró la mezcla a la

temperatura de reacción cuando el rendimiento para el ciclopenteno **8** era aproximadamente del 25%, y el filtrado se dejó reaccionar en las mismas condiciones hasta el tiempo final de 1 hora. La evolución de la reacción se siguió analizando periódicamente la fase líquida. Se comprobó que la actividad desaparecía totalmente tras el filtrado, lo que indicaba que no existían especies activas en disolución y que toda la actividad procede de la catálisis heterogénea. Este resultado concuerda con la notable reusabilidad de la PdCl₂-HBeta para la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo tras la reactivación a 500°C al aire.

4.6. Uso de CO₂ supercrítico como disolvente.

El uso de disolventes no dañinos para el medioambiente se hace cada vez más necesario, tanto desde el punto de vista de una química adecuada y sostenible, como por las legislaciones, cada vez más estrictas. El uso de *H₂O* y *CO₂* en condiciones *supercríticas* como disolventes para reacciones orgánicas tiene la ventaja de que, tras el proceso, el disolvente es fácilmente eliminable por evaporación sin ningún daño ecológico.¹⁴⁶ Más aún, los problemas derivados del aumento del CO₂ en la atmósfera pueden ser paliados por su utilización habitual como disolvente o reactivo en procesos químicos. En la figura 4.6 aparece el diagrama de fases del CO₂, incluyendo la región supercrítica. Un fluido supercrítico es el estado de la materia que suma las propiedades del estado líquido (solubilidad, polaridad) a la buena difusión del estado gaseoso. El punto de co-existencia de las fases líquida y gaseosa para el CO₂ es, a volumen contante, de 34.6°C y 7.7 MPa (76 Atm.). A temperaturas y presión superiores la fase que se obtiene no se corresponde con la fase líquida ni con la gaseosa y se denomina estado supercrítico.

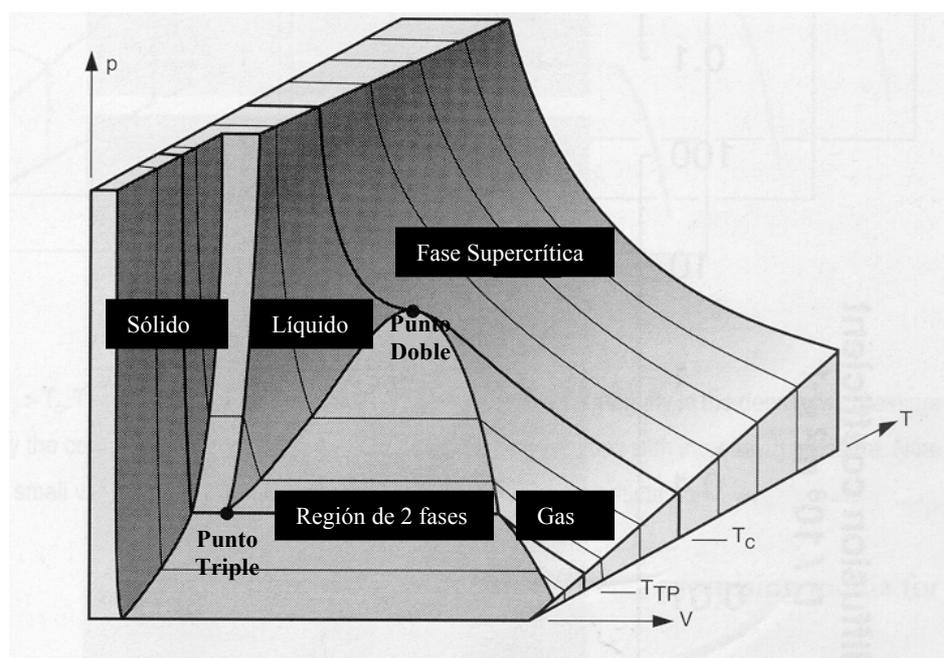


Figura 4.6. Diagrama de fases para el CO₂ donde se muestra la región supercrítica

El CO₂ supercrítico es uno de los disolventes más estudiados en la actualidad, debido al precio del CO₂ y a su facilidad de eliminación por simple evaporación sin coste ecológico alguno.^{91,147-149} EL CO₂ supercrítico presenta la particularidad de mejorar la difusibilidad del medio, lo que mejoraría la penetración de reactivos y disolventes en materiales porosos.¹⁵⁰

Como ya hemos visto, la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo por paladio soportado en zeolitas usando tolueno como disolvente se lleva a cabo cuantitativamente a 110°C. Es obvio que el tolueno no es un disolvente adecuado desde un punto de vista medioambiental. La sustitución de tolueno por CO₂ supercrítico hace la reacción de ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo por paladio soportado en zeolitas medioambientalmente más correcta. Más aún, es conocido el mayor coeficiente de difusión de las moléculas en CO₂ supercrítico con respecto a la de los disolventes orgánicos convencionales, lo que mejora la entrada del reactivo y la salida de los productos de los microporos de la zeolita.^{148,151-154}

Como se observa en la tabla 4.2 y al comparar las figuras 4.2 y 4.3, la zeolita dimensional de poro medio HZSM-5 (5.4x5.6 Å, ver figura 1.4) presenta una menor

actividad en tolueno que la zeolita tridimensional de poro largo HBeta (7.5x5.7 Å). Esta diferencia en la actividad catalítica en tolueno se amplía al disminuir la temperatura de 110°C a 60°C. Las dimensiones de la abertura de poro de la zeolita HZSM-5 están cercanas a las dimensiones de las propias moléculas de reactivos y productos, con lo cual la difusión de las moléculas a través de los canales es un factor que explicaría el descenso de la actividad con respecto a la zeolita HBeta donde la difusión está mucho menos impedida. El aumento de la temperatura es uno de los factores que aumenta el coeficiente de difusión, por lo que el descenso de la temperatura empeora la difusión de las moléculas en tolueno y el efecto es más negativo para la zeolita de menor diámetro de poro HZSM-5.

La distribución de productos en el tiempo para la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo en tolueno a 60°C catalizada bien por Pd²⁺-HBeta y Pd²⁺-HZSM-5 se muestra en las figuras 4.6 y 4.7 respectivamente (ver productos en esquema 4.1), junto a la comparación de sus conversiones totales en el tiempo (figura 4.8).

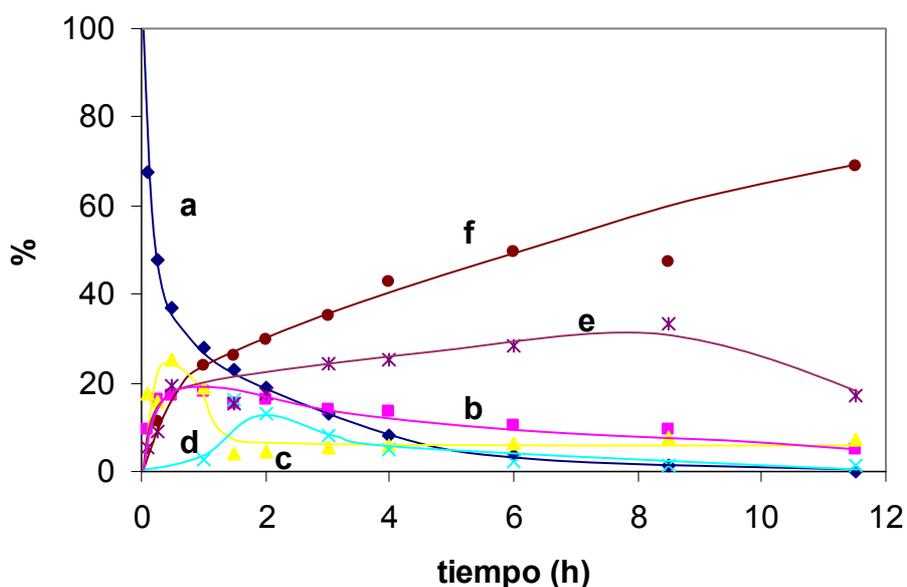


Figura 4.6. Curvas de conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo (a) y distribución de productos frente al tiempo para la cicloisomerización de 0.5 mmoles de reactivo en tolueno (10 ml) a 60°C usando Pd²⁺-HBeta como catalizador (266 mg, 5% molar en Pd); (b) compuesto 4, (c) compuesto 5, (d) compuesto 6, (e) compuesto 7, (f) compuesto 8.

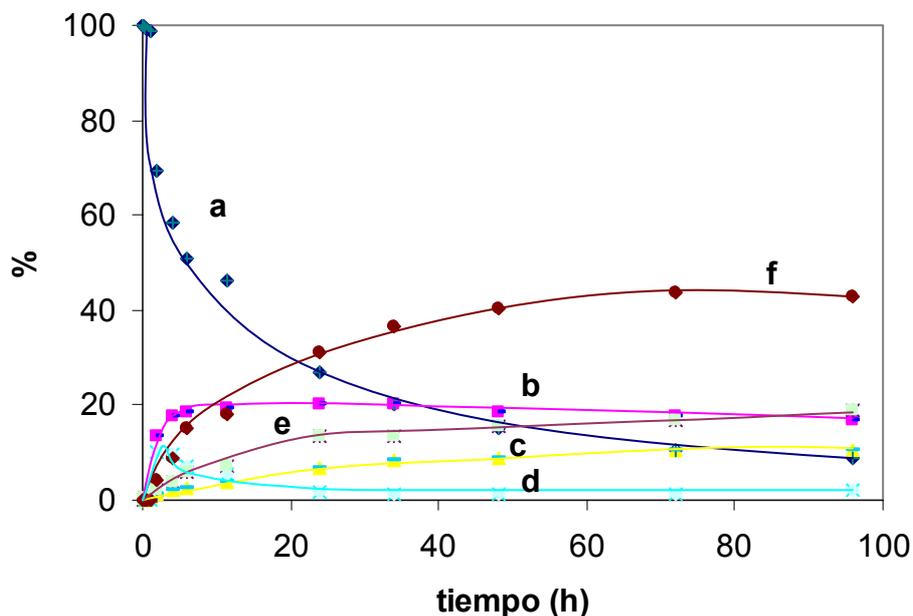


Figura 4.7. Curvas de conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo (a) y distribución de productos frente al tiempo para la cicloisomerización de 0.5 mmoles de reactivo en tolueno (10 ml) a 60°C usando Pd^{2+} -HZSM-5 como catalizador (266 mg, 5% molar en Pd); (b) compuesto 4, (c) compuesto 5, (d) compuesto 6, (e) compuesto 7, (f) compuesto 8.

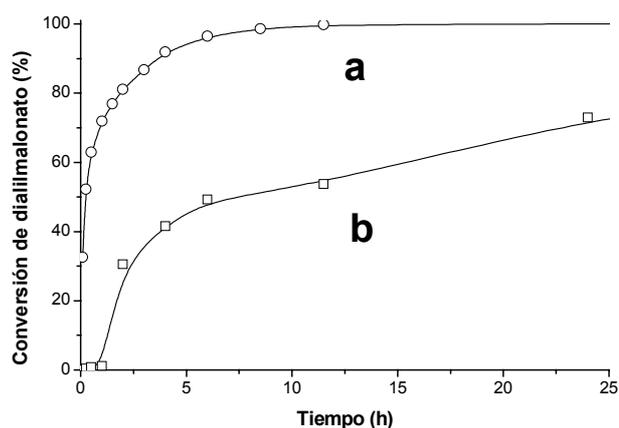


Figura 4.8. Curvas de conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo frente al tiempo para la cicloisomerización de 0.5 mmoles de reactivo en tolueno (10 ml) a 60°C usando Pd^{2+} -HBeta (a) o Pd^{2+} -HZSM-5 (b) como catalizadores (266 mg, 5% molar en Pd).

Como se observa, el catalizador que posee microporos de mayor diámetro Pd²⁺-HBeta alcanza un 100% de conversión en tolueno a 60°C a las 10 horas, mientras que la zeolita de tamaño de poro menor Pd²⁺-HZSM-5 necesita más de 4 días. Estas gráficas demuestran que la difusión de los reactivos a través de la zeolita en un disolvente orgánico convencional como el tolueno influye negativamente en la actividad catalítica de Pd²⁺-HZSM-5 con respecto al catalizador con canales más amplios Pd²⁺-HBeta.

El uso de CO₂ supercrítico (scCO₂) como disolvente en la ciclación a 60°C (mismas condiciones que la reacción anterior) para los catalizadores Pd²⁺-HBeta y Pd²⁺-HZSM-5 debería minimizar las diferencias en la actividad catalítica procedentes de la difusión. En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.3. Conversión de 2,2-dialilmalonato de dietilo con distintos catalizadores de Pd²⁺ soportado en zeolitas.

Catalizador	Reacciones en tolueno a		Reacciones en scCO ₂		
	60 °C	110 °C	60 °C	reusado	regenerado
Pd ²⁺ -HZSM-5	1% (1 h)		51% (1 h)		
	42% (4 h)		57% (4 h)		
	54% (12 h)	100% (1 h)	87% (12 h)	46% (12 h)	89% (12 h)
Pd ²⁺ -HBeta	72% (1 h)		97% (1 h)		
	92% (4 h)	100% (1 h)	97% (4 h)		

De esta tabla se deduce que la actividad catalítica a la misma temperatura de los sólidos microporosos aumenta al cambiar el tolueno por CO₂ supercrítico como disolvente, siendo este aumento en la actividad catalítica proporcionalmente mayor para la zeolita de canal más pequeño Pd²⁺-HZSM-5 que para la zeolita Pd²⁺-HBeta de canal más amplio. Este hecho demuestra la mejor difusión de los reactivos y productos a través de los poros producida por el CO₂ en condiciones supercríticas, lo que lo convierte en un disolvente adecuado en las reacciones catalizadas por zeolitas de diámetro de poro pequeño, donde las dimensiones de reactivos y productos sean similares al diámetro de poro. Adicionalmente, el catalizador recupera su actividad catalítica completamente tras su reactivación a 500°C al aire.

En conclusión, se ha demostrado que:

- 1- La dureza/blandura de los centros Lewis de paladio adsorbidos en zeolitas puede modularse por el entorno electrónico que la zeolita le proporciona.
- 2- La modificación de la acidez Lewis repercute en la actividad catalítica para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos.
- 3- Los catalizadores de paladio adsorbido en zeolitas para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos son recuperables y reusables, constituyendo el primer ejemplo de reactivación de una especie catalítica de paladio en el interior de zeolitas para una reacción de formación de enlaces C-C.
- 4- El CO₂ supercrítico puede sustituir a los disolventes orgánicos comunes como disolvente para la reacción de cicloisomerización de 1,6-heptadienos, lo que hace el sistema más adecuado medioambientalmente.

Capítulo 5. Zeolitas básicas: uso como catalizadores bifuncionales en las reacciones de Heck y Suzuki.

Las reacciones de acoplamiento C-C son de gran importancia actual ^{3,7,21} (ver *sección 1.1.4*). Dos ejemplos destacados corresponden a las reacciones de Heck^{3,29,38,49,155} y Suzuki^{7,13,21,28,156} catalizadas por paladio. La adsorción de sales de paladio en zeolitas produce un material susceptible de ser usado como catalizador recuperable y reusable para estas reacciones. En la bibliografía se encuentran ejemplos de paladio incorporado en sílice,³⁷ óxidos inorgánicos¹⁵⁷, hidrotalcitas²² y zeolitas^{158,159} como catalizadores para las reacciones de hidrogenación, además de algunos ejemplos de arcillas,¹⁶⁰ sílice mesoporosa tipo MCM-41,^{115,161} o zeolitas^{117,118,162-164} para una de nuestras reacciones de interés, la reacción de Heck. En esta última uno de los mayores inconvenientes proviene del uso, o bien de bases inorgánicas poco solubles en el disolvente orgánico y que difícilmente penetran en el interior de la zeolita (carbonatos, acetatos), o bien de aminas, tóxicas y difíciles de manejar. En este capítulo se describe la actividad catalítica de paladio adsorbido en zeolitas para las reacciones de acoplamiento de yodo y bromobenceno con ácido fenilborónico (Suzuki)^{165,166} o estireno (Heck), donde la propia zeolita actúa como base a través de la densidad electrónica de los oxígenos de red,^{167,168} de manera que la zeolita con paladio adsorbido actúa tanto como catalizador metálico como básico, siendo ambos recuperados de la mezcla de reacción por filtración, pudiéndose reusar el catalizador sólido tras la regeneración de los centros básicos de la zeolita.

5.1. Zeolitas básicas.

La naturaleza de los cationes de compensación de carga influye decisivamente en la densidad electrónica de los oxígenos en red de la zeolita. Conforme variamos los cationes de compensación de carga desde el H⁺ hasta el Cs⁺ para una misma zeolita, la δ^- en los oxígenos de red aumenta.¹⁶⁹ De igual forma, la sustitución isomórfica de Si por elementos más “blandos” como Ge provoca el mismo efecto, aunque en menor medida que el anterior.^{122,125} Por otra parte, las zeolitas con mayor cantidad de Al (más blando que el Si, y que, por tanto, aumenta la densidad electrónica de los oxígenos de la zeolita) son más dadoras de densidad electrónica y además poseen una mayor cantidad de cationes intercambiables.

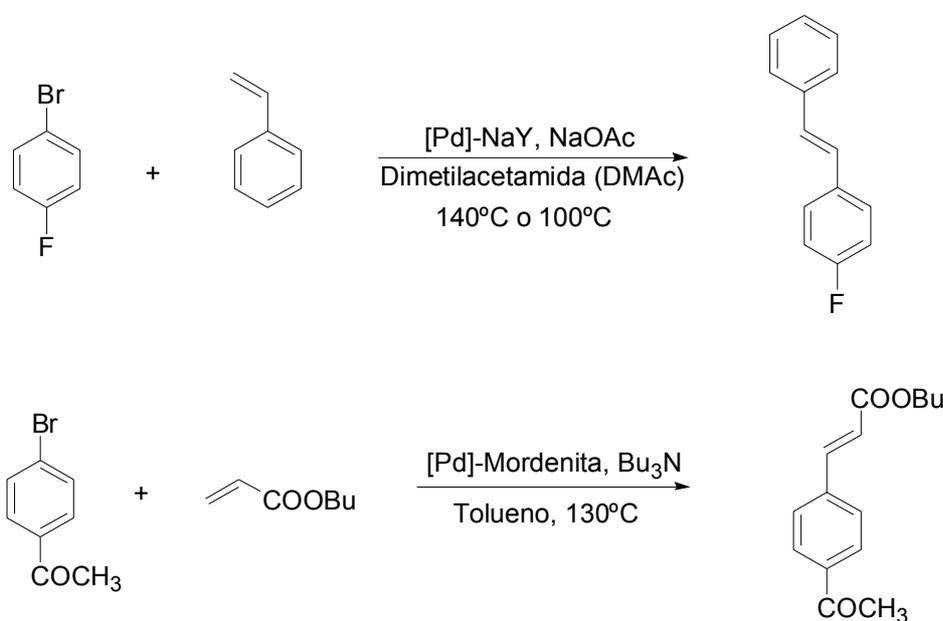
La densidad electrónica de los oxígenos de red permite el uso de zeolitas como bases inorgánicas.^{167,168} En efecto, se ha comprobado que la basicidad que pueden alcanzar algunas zeolitas, cuyos centros se localizan en los oxígenos de red, es similar al de bases conocidas como el acetato o carbonato. El pK_a de los sitios más básicos puede compararse al de aminas orgánicas ($pK_a \sim 9$).

5.2. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd adsorbido en zeolitas.

Como ya se comentó en la *sección 1.1.4*, las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio requieren la presencia de una base, orgánica o inorgánica. Para la mayoría de estas reacciones, la basicidad requerida está dentro del rango de fuerza básica a la que pueden llegar las zeolitas. Por lo tanto, el uso de paladio soportado en zeolitas básicas, en principio, debería funcionar en la catálisis de reacciones de acoplamiento C-C que requieran basicidad media, como son, por ejemplo la reacción de Suzuki-Miyaura ó la reacción de Heck. La reacción de Suzuki-Miyaura consiste típicamente en el acoplamiento de un haluro de fenilo (Ph-X, donde X: I, Br, Cl, F) con un derivado del ácido fenilborónico (Ph-B(OH)₂). La síntesis de ácidos fenilborónicos ha experimentado un tremendo auge desde el descubrimiento de esta reacción.¹⁷⁰ La reacción de Heck-Mizoroki consiste típicamente en el acoplamiento de un haluro de fenilo (Ph-X, donde X: I, Br, Cl, F) con un doble enlace C=C, normalmente activado por un grupo aceptor de electrones (H₂C=C-EW). El método elegido para la introducción del paladio en la zeolita fue la impregnación a volumen de poro de una disolución acuosa de PdCl₂ (ver *sección 4.1*) Este método presenta la ventaja frente al intercambio catiónico de que todo el paladio presente en la disolución es incorporado, lo que hace económicamente más viable el proceso. Además, se ha comprobado por nosotros mismos y otros autores^{171,172} que las zeolitas más básicas como NaX reducen más fácilmente a Pd(0) los cationes previamente introducidos por intercambio iónico de Pd²⁺ presentes en su interior. La formación de paladio (0) es indeseable porque da lugar a fenómenos de aglomeración que conducen presumiblemente a la pérdida de la actividad catalítica.

El uso de paladio adsorbido en zeolitas como catalizadores para la reacción de Heck había sido estudiado con anterioridad al presente trabajo^{117,118,162-164} (ver esquema 5.1). Un trabajo reciente describe el uso de paladio adsorbido en zeolitas como catalizadores para la reacción de Suzuki.¹⁷³ En estos precedentes, diversas especies de paladio fueron absorbidas en las cavidades de las zeolitas, siendo reducidas a Pd(0) en algunos casos,^{117,163} y catalizando el acoplamiento de bromuros de arilo con metilacrilato en

disolventes polares (típicamente dimetilformamida, DMF), usando como bases sales inorgánicas (acetatos). La utilización de disolventes polares es necesaria para disolver en la medida de lo posible la base inorgánica y que ésta pueda entrar en contacto con el centro de paladio que se asume se encuentra en el interior de la zeolitas. Sin embargo, otros autores^{117,163} y nosotros mismos hemos demostrado que el uso de disolventes polares tales como alcoholes, aminas y ,más aún, DMF, provoca la extracción del paladio del soporte a moderadas y altas temperaturas y, por tanto, el proceso se produce principalmente en disolución, convirtiéndose en una catálisis homogénea. Este “sangrado” de paladio desde la zeolita a la disolución conlleva la contaminación de productos por metal y limita la reusabilidad del catalizador, ya que la cantidad de paladio en el soporte decrece.



Esquema 5.1. Reacción de Heck catalizada por paladio soportado en zeolitas descrita por los Prof. L. Djakovitch (arriba) y P.A. Jacobs (abajo)

El Prof. Jacobs y colaboradores han estudiado el fenómeno de sangrado de paladio (0) soportado sobre mordenitas protónicas (esquema 5.1).^{117,163} En este estudio se concluyó que el uso de tolueno como disolvente no producía pérdidas de paladio para el acoplamiento de *p*-bromoacetofenona y estireno a temperaturas elevadas, usando tributilamina como base. La migración del paladio desde el soporte hasta la disolución se produce como resultado de la afinidad del paladio por la disolución, de forma que, en general, disolventes más polares como el etanol o la DMF (más aún en condiciones básicas y altas temperaturas) disuelven más fácilmente al

paladio en cualquiera de sus formas, produciendo el sangrado de paladio,^{117,163,174} mientras que la afinidad del paladio por disolventes apolares como el tolueno es menor y no sufre migración desde el soporte.^{117,163} En las figuras 5.1 se observa el fenómeno de sangrado medido por nosotros cuando se usa PdCl₂(1)-HBeta (el número entre paréntesis indica el porcentaje de paladio en peso en la zeolita) en DMF a temperatura de reflujo, utilizando como base la sal inorgánica K₂CO₃.

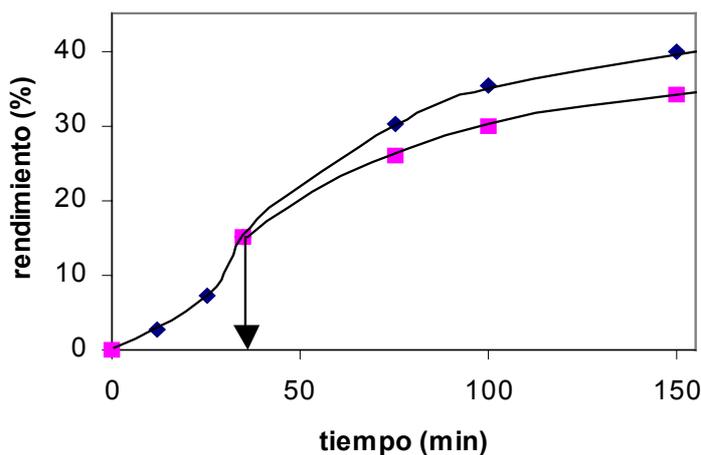
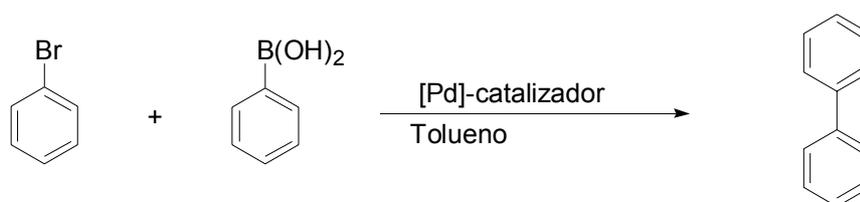


Figura 5.1. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Heck entre PhBr (0.28 mmoles) y acrilato de metilo (0.56 mmoles) empleando como base K₂CO₃ (7.22 mmol) y DMF (5 ml) como disolvente a temperatura de reflujo: (◆) en presencia de PdCl₂(1)-Beta como catalizador (100 mg); (■) iniciando la reacción en presencia de PdCl₂(1)-Beta (100 mg) y filtrando el sólido a la temperatura de reacción al tiempo indicado por la flecha y dejando reaccionar el filtrado durante 100 min más.

El uso de disolventes polares como el tolueno requiere la utilización de aminas como bases, ya que las sales inorgánicas son muy insolubles en este medio y, por consiguiente, la actividad del paladio soportado en zeolitas en ausencia de base es muy poca. Las aminas son compuestos orgánicos tóxicos y difíciles de manejar por su mal olor. Además, debido a su polaridad, pueden provocar el sangrado del paladio cuando se usan en concentración alta. Más aún, pueden formar complejos con el propio metal o quedar fuertemente adsorbidas en el interior de la zeolita, lo que puede provocar el envenenamiento del catalizador. Todos estos problemas pueden ser superados mediante el uso de paladio soportado en zeolitas básicas,^{167,168} las cuales presentan, entre otras ventajas:

1. Las zeolitas básicas con paladio soportado pueden actuar como *catalizadores bifuncionales*, aportando el centro metálico y la basicidad requerida para la reacción.
2. La presencia de una *base intrínseca* en el propio catalizador evita el problema de difusión de la base hasta el sitio catalítico, permitiendo una cercanía espacial entre el centro de paladio y la base.
3. El tolueno puede ser utilizado como disolvente sin necesidad de añadir las aminas o sales inorgánicas insolubles, reduciendo los problemas de sangrado.
4. La basicidad puede recuperarse por simple lavado de la zeolita con agua o etanol básico, reactivando de esta forma el catalizador bifuncional.

Los resultados para la reacción de Suzuki y para la reacción de Heck en tolueno usando paladio soportado en zeolitas básicas como catalizadores bifuncionales se muestran en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente.

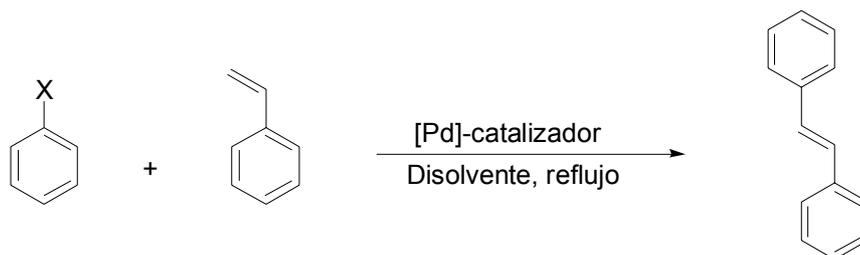


Esquema 5.2. Reacción de Suzuki de bromobenceno con ácido fenilborónico para formar bifenilo

Tabla 5.1. Resultados obtenidos para la reacción de Suzuki entre PhBr (0.1 mmol) y PhB(OH)₂ (0.15 mmol) en 3.8 ml de tolueno en presencia de 100 mg del correspondiente catalizador bifuncional tras 24 h.

Entrada	Catalizador ^a	Temperatura (°C)	Conversión (%) ^b
1	PdCl ₂ (1)-KY1	110	13
2	PdCl ₂ (1)-KY3	110	46
3 ^c	PdCl ₂ (1)-KY3	110	87
4	PdCl ₂ (1)-KY3	25	30
5	PdCl ₂ (0.1)-KY3	110	16
6	PdCl ₂ (1)-KX1	110	13
7	PdCl ₂ (1)-KX3	110	6
8 ^d	PdCl ₂ (1)-CsX3	50	11
9	PdCl ₂ (1)-GeNaX	100	12

^a El número entre paréntesis representa el % en peso de PdCl₂ ^b El TON (TurnOver Number, número de moléculas de reactivo convertidas a productos divididas por átomos de paladio) corresponde a la conversión dividida por 10.6 ^c 1 g de catalizador ^d En etanol



Esquema 5.3. Reacción de Heck entre un haluro de fenilo y estireno

Table 5.2. Resultados para la reacción de Heck entre PhI o PhBr (0.28 mmol) con estireno (0.56 mmol) en 5 ml de disolvente a temperatura de reflujo en presencia de 1 g del correspondiente catalizador bifuncional.

Entrada	Catalizador ^a	Haluro de fenilo	Disolvente	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	
					Trans-estilbeno	Difeniletileno
1	PdCl ₂ (1)-KY	PhI	Tolueno	24	-	-
2	PdCl ₂ (1)-KY	PhI	o-xileno	24	-	-
3	PdCl ₂ (1)-KY	PhI	Mesitileno	48	-	-
4 ^b	PdCl ₂ (1)-KX	PhI	Tolueno	48	14	2
5	PdCl ₂ (1)-KX	PhI	Tolueno	48	86	6
6	PdCl ₂ (1)-KX	PhI	o-xileno	24	85	15
7	PdCl ₂ (1)-CsX (1 intercambio)	PhI	o-xileno	1.5	35	45
8	PdCl ₂ (1)-CsX (3 intercambios)	PhI	o-xileno	1.5	34	64
9	PdCl ₂ (1)-CsX reusada de 8	PhI	o-xileno	1.5	9	37
10 ^c	PdCl ₂ (1)-CsX activada de 8	PhI	o-xileno	1.5	54	22
11 ^d	PdCl ₂ (1)-CsX activada de 8	PhI	o-xileno	1.5	71	13
12 ^e	PdCl ₂ (1)-CsX activada de 8	PhI	o-xileno	1.5	23	46
13 ^f	PdCl ₂ (1)-CsX activada de 8	PhI	o-xileno	1.5	54	30
14 ^g	PdCl ₂ (1)-CsX reusada de 13	PhI	o-xileno	1.5	23	48
15 ^h	PdCl ₂ (1)-KX	PhI	o-xileno	1.5	35	0
16	PdCl ₂ (1)-KX	PhBr	o-xileno	72	97	1
17	PdCl ₂ (1)-CsX (3 intercambios)	PhBr	o-xileno	48	48	50

^a El número entre paréntesis representa el % en peso de PdCl₂; ^b 100 mg de catalizador; ^c lavada con una disolución de KOH en agua (1 M) durante 15 min tras ser usada (entrada 8); ^d lavada con una disolución de KOH en etanol (1 M) durante 15 min; ^e lavada con una disolución de CsOH en agua (1 M) durante 15 min tras ser usada (entrada 8); ^f lavada con una disolución de CsOH en etanol (1 M) durante 15 min tras ser usada (entrada 8); ^g reuso de entrada 13; ^h acrilato de metilo en lugar de estireno.

Todos los catalizadores presentaron actividad para la reacción de Suzuki. En cambio, solamente los catalizadores bifuncionales del tipo PdCl₂-KX o PdCl₂-CsX funcionaron en la reacción de Heck. Estas zeolitas presentan la mayor basicidad de entre todas las probadas, debido a que poseen cationes alcalinos de baja densidad de carga y, además, tienen un alto contenido de Al en la red. Es sabido^{124,130,169} que la fuerza básica de los oxígenos de red de las zeolitas aumenta con el tamaño del catión alcalino de compensación de carga (Cs⁺>Rb⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺) y contenido de Al en red (zeolita X>zeolita Y). La influencia de la fuerza básica en la actividad del catalizador bifuncional sugiere que la reacción de Heck necesita de una mayor basicidad que la reacción de Suzuki para catalizadores de PdCl₂ soportado sobre zeolitas. En efecto, cuando representamos la actividad de los catalizadores bifuncionales frente a su basicidad para la reacción de Suzuki (figura 5.2) encontramos que existe un óptimo de basicidad, correspondiendo la mayor actividad a PdCl₂(1)-KX. Este hecho puede entenderse considerando la superposición de dos efectos contrapuestos. Por un lado la capacidad de la zeolita para abstraer el protón y comportarse como base. Por otro lado, al actuar como soporte de las especies de paladio, permitiendo la reoxidación de éstas a Pd(II) desde Pd(0). De esta manera, zeolitas como la KY parcialmente intercambiada (1 intercambio) tienen demasiado pocos centros básicos para abstraer el protón, mientras que zeolitas como la KX que presentan una basicidad demasiado fuerte no permiten la reoxidación del Pd(0), que es un proceso necesario en el ciclo catalítico, y el Pd(0) metálico va acumulándose hasta aglomerarse, disminuyendo así la actividad.

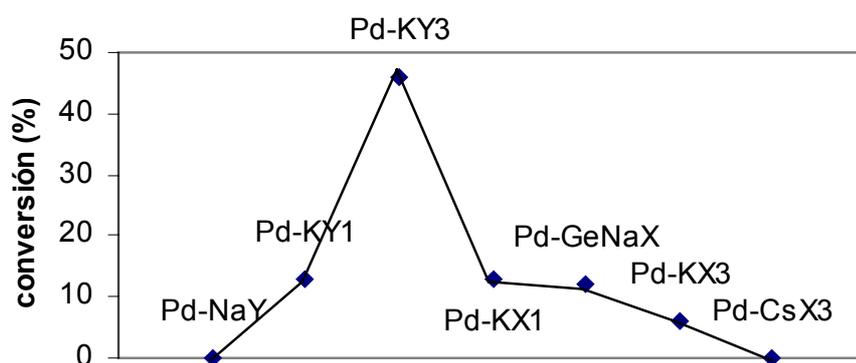


Figura 5.2. Conversión a tiempo final de soportes con distinta basicidad para la reacción de Suzuki entre PhBr y PhB(OH)₂ en tolueno a 100°C

En contraste, dado los diferentes requerimientos de fuerza básica de la reacción de Heck, el catalizador bifuncional que funciona mejor corresponde a la zeolita más básica PdCl₂(1)-CsX. Una comparación entre la actividad de las zeolitas PdCl₂(1)-CsX y PdCl₂(1)-KX en la reacción de Heck se presenta en la figura 5.3.

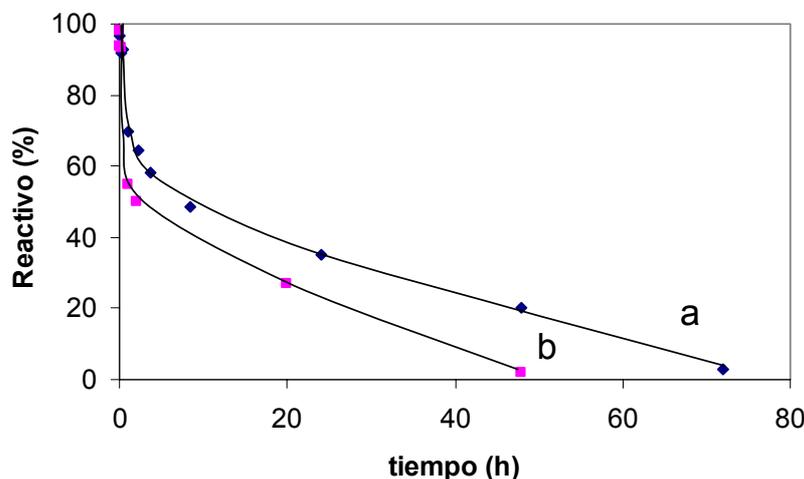


Figure 5.3. Cinética comparativa para la reacción de Heck de PhBr (0.28 mmol) y estireno (0.56 mmol) en o-xileno (5 ml) a temperatura de reflujo usando PdCl₂(1)-KX (a) o PdCl₂(1)-CsX (b) como catalizadores (1 g).

Tal como se ha indicado, la dependencia de la actividad de la reacción de acoplamiento C-C en función de la basicidad de la zeolita también se debe en gran medida a la interacción paladio-zeolita y su influencia en la dureza/blandura del centro Lewis, tal como se hizo en la ciclación de 1,6-dienos. El Prof. Hartwig⁵⁰ y otros mantienen que el papel de la base en ciertas reacciones de acoplamiento C-C es el de modificar el entorno químico del paladio y, por tanto, su densidad electrónica, es decir, su dureza/blandura. Por tanto, habría un electrónico ideal para que el paladio alcance la máxima actividad en la reacción de acoplamiento considerada, siendo este entorno óptimo menos dador de electrones hacia el paladio en el caso de la reacción de Suzuki y más dador en el caso de la Heck.

Dado que la actividad del catalizador depende de dos componentes (metal noble y base), ambos elementos fueron variados independientemente para mejorar el conocimiento sobre el catalizador. En primer lugar, se varió la cantidad de PdCl₂ impregnado sobre el soporte más básico CsX (3 intercambios). Los resultados para la reacción de Heck en tolueno entre bromobenceno y estireno al variar la cantidad de PdCl₂ se muestran en la figura 5.4.

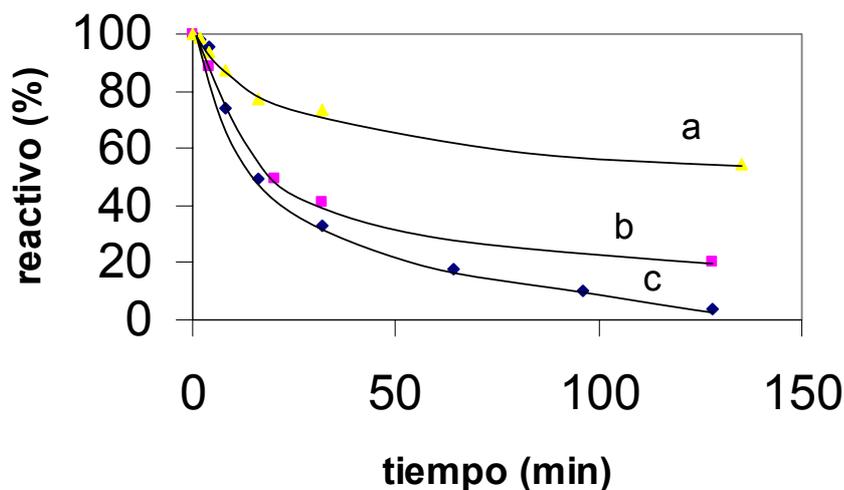


Figura 5.4. Curvas de conversión frente al tiempo de la reacción de Heck entre yodobenceno (0.28 mmol) y estireno (0.56 mmol) en xileno a 145°C en presencia de PdCl₂-CsX con diferente contenido de Cs⁺ en % intercambiado respecto al Na⁺: 4.9 (a); 26.3 (b); 30.1 (c)

Como se observa, la velocidad inicial de reacción aumenta gradualmente con el contenido en paladio, pero este incremento no es lineal y un alto contenido en paladio no se refleja en un incremento proporcional de la velocidad inicial. Este descenso en la actividad intrínseca por átomo de paladio cuando la cantidad de paladio aumenta refleja la formación de agregados de paladio a cargas altas de metal depositado, reduciéndose la velocidad de reacción. Por otra parte, una mayor carga de paladio produce una variación en la regioselectividad en la reacción, siendo favorecida la formación de 1,1-difeniletileno. Existen en la bibliografía precedentes de la formación de este isómero,²⁹ pero casi siempre como producto minoritario. Como se observa en la tabla 2.4, la formación de este isómero se favorece en presencia de Cs⁺ frente a K⁺. Este hecho nos permite especular que un incremento en las restricciones espaciales impuestas a la reacción, favorecidas por la mayor cantidad de paladio y la presencia del catión de compensación de carga de mayor radio Cs⁺, favorecen la formación de 1,1-difeniletileno, ya que sería el producto cuyo estado de transición es menos impedido frente al estado de transición del *trans*-estilbenceno.

El otro parámetro que se varió fue la cantidad de Cs⁺ intercambiado en la zeolita NaX, modulando así la basicidad del sistema para la reacción de Heck en tolueno entre yodobenceno y estireno usando como catalizador bifuncional PdCl₂-CsX. Como era de

esperar, se observa una influencia grande de la basicidad de la zeolita en la velocidad inicial de la reacción (figura 5.5). Estos resultados son paralelos a los obtenidos para la reacción de Suzuki con PdCl₂ soportado en zeolitas de distinta basicidad (ver figura 5.2).

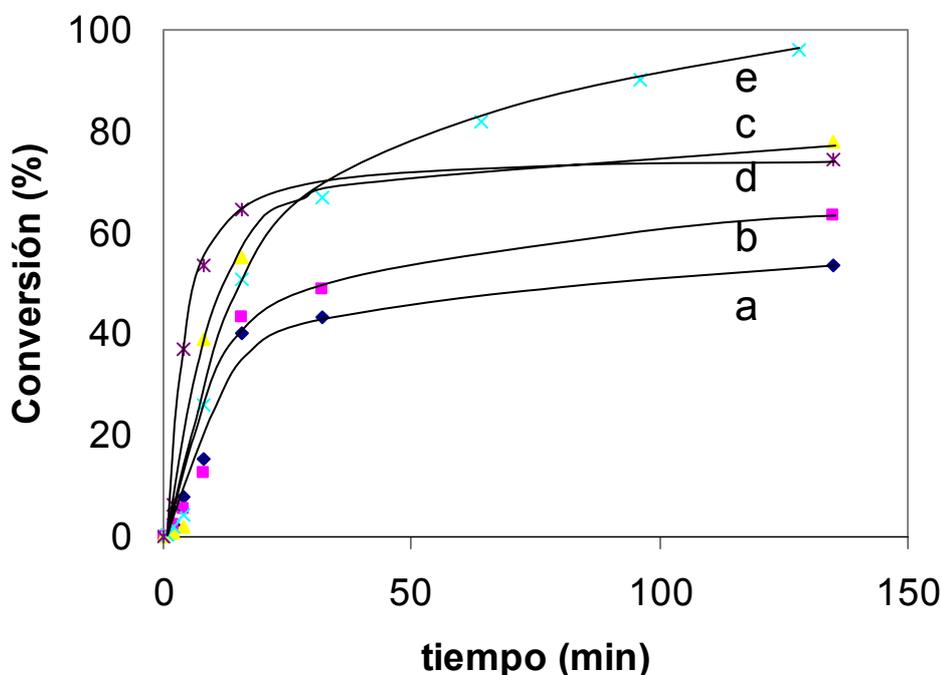


Figura 5.5. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Heck entre yodobenceno (0.28 mmol) y estireno (0.56 mmol) en xileno a 145°C en presencia de PdCl₂-CsX a diferentes cargas de PdCl₂ en % en peso: 0.1 (a); 0.25 (b); 0.5 (c); 1 (d); 2.5 (e)

Un último punto estudiado fue el efecto de la especie de paladio impregnada sobre la zeolita. Es muy posible que el PdCl₂ no esté totalmente dissociado en la disolución acuosa que es absorbida por la zeolita, de forma que al anión que le acompaña pudiese tener alguna relevancia en la actividad. De hecho, ya se vió que las zeolitas con Pd²⁺ “desnudo” presentan mayor actividad (el doble aproximadamente) para la ciclación de 1,6-heptadienos que sus análogos impregnadas con PdCl₂. Por tanto, se compararon dos zeolitas CsX (3 intercambios) impregnadas bien con PdCl₂, bien con Pd(OAc)₂. Como se observa en la figura 5.6, la velocidad inicial no varió con la especie de paladio introducida, y sólo se observaron pequeñas diferencias en la distribución de productos.

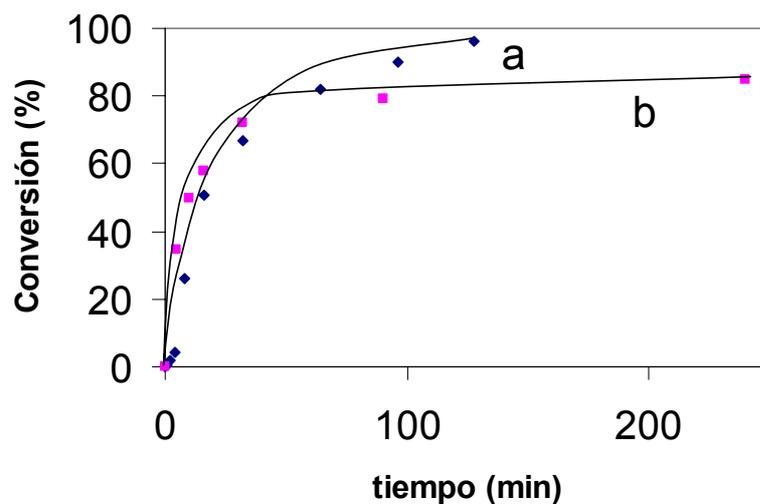
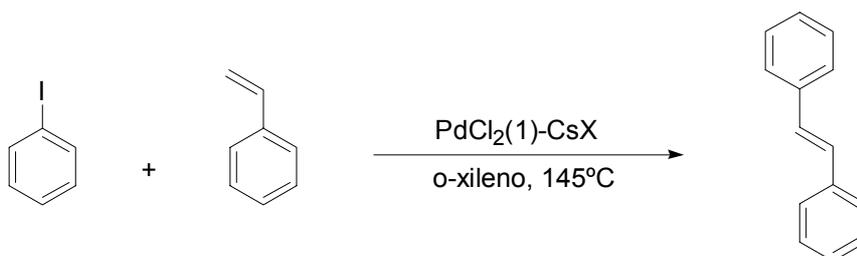


Figura 5.6. Curvas de conversión frente al tiempo de la reacción de Heck entre yodobenceno (0.28 mmol) y estireno (0.56 mmol) en xileno a 145°C en presencia de PdCl₂-CsX (a) ó Pd(OAc)₂-CsX (b)

5.3. Reactivación y reuso del catalizador

El estudio del reuso para los catalizadores de paladio soportado en zeolitas básicas se llevó a cabo para la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno (esquema 5.4) utilizando PdCl₂-CsX como catalizador bifuncional.



Esquema 5.4. Acoplamiento de Heck elegido para estudiar la reusabilidad del PdCl₂ soportado en zeolita CsX como catalizador bifuncional

El reuso tras simple filtrado del catalizador mostró una pérdida importante en el rendimiento final, siendo la conversión a tiempo final aproximadamente la mitad del catalizador fresco (entradas 8 y 9). Tampoco la regeneración “en seco” a vacío produjo mejoras en la reactivación. La razón más probable de la desactivación del catalizador

vendría de la neutralización de los centros básicos de la zeolita por los protones formados en la reacción. Por ello, para conseguir la reactivación, se llevó a cabo un lavado de la zeolita con disoluciones básicas para regenerar sus centros básicos. Disoluciones acuosas de KOH y CsOH recuperaron una buena parte de la actividad (entradas 10 y 12). El uso de KOH produjo un descenso de la selectividad de la reacción hacia 1,1-difeniletileno (entrada 10), probablemente por el intercambio del Cs^+ de la zeolita por K^+ . El CsOH mantiene la selectividad original (entrada 12). El rendimiento final fue aún mejorado usando disoluciones etanólicas en lugar de acuosas (entradas 11 y 13), manteniéndose esta actividad en un segundo reuso (entrada 14), como se muestra en la figura 5.7. La cristalinidad de la zeolita, según mostró el espectro de Rayos X del material tras los reusos, se mantiene esencialmente, siendo un 86% del material de partida.

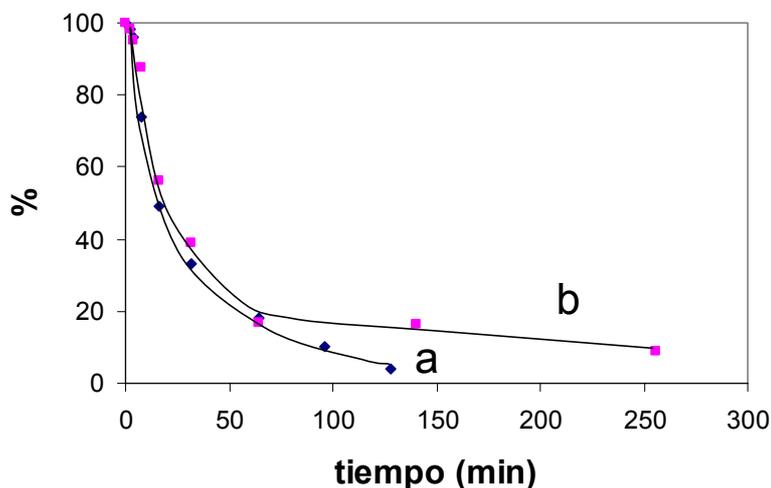


Figura 5.7. Curvas de conversión frente al tiempo de la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno en xileno en presencia de $\text{PdCl}_2\text{-CsX}$ sin haber sido usado previamente (**a**) o $\text{PdCl}_2\text{-CsX}$ tras un uso y haber sido lavado con una disolución CsOH (1 M) en etanol durante 15 min. (**b**)

Los lavados con disoluciones tan básicas conllevan la probable extracción del paladio en forma catónica o la formación de hidróxidos de paladio, lo cual sería la causa de la disminución gradual de actividad tras los reusos, particularmente al lavar con agua básica.

El uso de paladio soportado en zeolitas permite el diseño de procesos de flujo continuo,^{16,17,51} los cuales serían inviables con el procedimiento de regeneración mediante lavado y filtración. Por tanto, se llevó a cabo un procedimiento de lavado con vapor de agua, lo que permite la regeneración del catalizador bifuncional en continuo.

El resultado se muestra en la figura 5.8. La cristalinidad se mantiene en el mismo grado que cuando la reactivación se hizo por lavados en “batch”, como mostró el análisis de Rayos X de la muestra reusada.

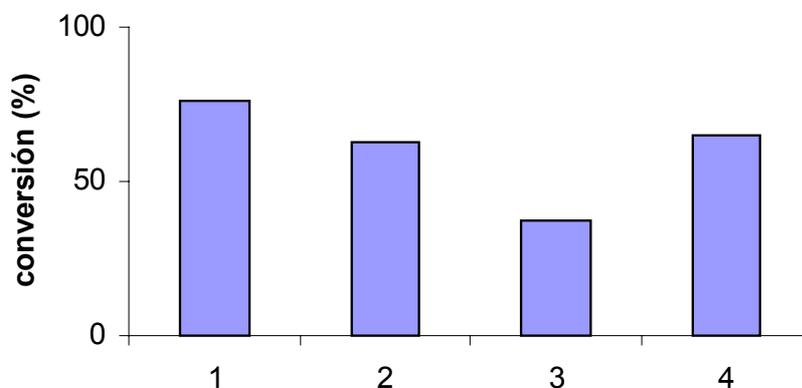


Figura 5.8. Conversión a las 24 h para la reacción de Heck entre bromobenceno (0.28 mmol) y estireno (0.56 mmol) en xileno a 135°C en presencia de PdCl₂(1)-CsX (100 mg). 1: catalizador sin haber sido usado previamente; 2: reuso; 3: activado a 150°C a vacío (2 h); 4: activado a 100°C con una corriente de aire saturada de vapor de agua

En conclusión, se ha encontrado que:

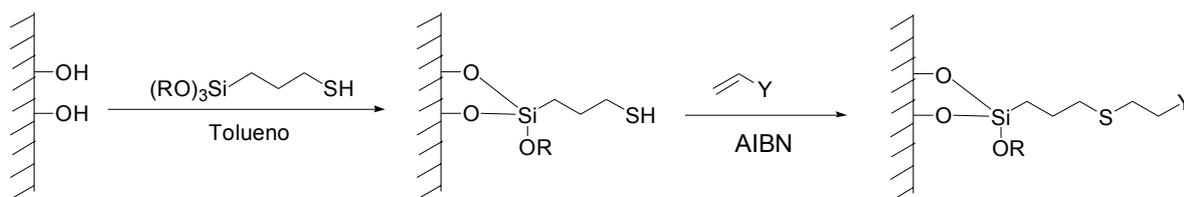
- 1- Sales de paladio incorporadas en zeolitas básicas actúan como catalizadores bifuncionales sólidos, recuperables y reusables, para las reacciones de acoplamiento C-C de Heck y Suzuki.
- 2- La reactivación del catalizador se consigue mediante la regeneración de los centros básicos de la zeolita por lavado con disoluciones básicas.
- 3- La actividad del catalizador bifuncional para la reacción de acoplamiento C-C depende de la basicidad de la zeolita.

Capítulo 6. Complejo organometálico con estructura de carbapaladaciclo covalentemente anclado a soportes silíceos de alta superficie como catalizadores recuperables y reusables para la reacción de Suzuki en agua.

El carbapaladaciclo **9** derivado de la oxima de 4-hidroxiacetofenona es un claro ejemplo de la superior actividad catalítica que presentan algunos compuestos organometálicos de paladio como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C con respecto a sales de paladio.¹⁷⁵⁻¹⁸² En este capítulo se describe el anclaje covalente de un derivado del carbapaladaciclo **9** a diferentes soportes insolubles y su caracterización. El estudio cinético de la actividad de dos catalizadores sólidos silíceos de alta superficie (sílice amorfa y el material mesoporoso MCM-41) para la reacción de Suzuki entre 4-cloroacetofenona y ácido fenilborónico en agua o dioxano nos permite comparar la influencia relativa de la naturaleza químico-física del soporte en la actividad de la especie de paladio, siendo la sílice amorfa el soporte más favorable en agua frente al silicato mesoporoso MCM-41. La reusabilidad del carbapaladaciclo anclado sobre sílice amorfa para la reacción de Suzuki en agua es excelente (8 reusos). También se discute la naturaleza de la especie catalíticamente activa.

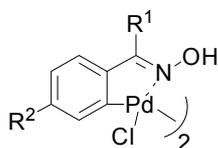
6.1. Carbapaladaciclo anclado covalentemente a sílice amorfa.

La sílice amorfa de alta superficie es un óxido de silicio de área superficial entre 200 y 400 m²xg⁻¹ que presenta grupos silanoles Si-OH superficiales. Estos grupos silanoles pueden hacerse reaccionar en condiciones suaves con compuestos organosilíceos del tipo (RO)₃Si-(CH₂)_n-Y, donde Y representa un grupo funcional. El procedimiento más común^{2,183} para la unión covalente de un compuesto sobre la sílice consiste en la funcionalización de la superficie de la sílice con organosilanos funcionalizados de manera que en el extremo de la cadena de carbono quede un grupo funcional reactivo (Y: Cl, Br, I, N=C=O, NH₂, SH,...) que posteriormente se hace reaccionar con la molécula orgánica de interés, la cual debe presentar un grupo capaz de reaccionar con el grupo Y presente sobre la sílice funcionalizada. El esquema 6.1 ilustra el procedimiento para la adición radicalaria de grupos tioles sobre dobles enlaces C=C terminales.¹⁸⁴



Esquema 6.1. Ejemplo de un método para la unión covalente sobre la superficie de sílice de moléculas orgánicas. La etapa clave consiste en la reacción radicalaria del grupo –SH con un doble enlace terminal, introduciendo un compuesto orgánico de interés Y.

Este procedimiento se llevó a cabo para el anclaje del carbapaladaciclo **9** derivado de la oxima de 4-hidroxiacetofenona (esquema 6.2). Como se ha comentado en la introducción, este compuesto de paladio ha sido descrito por la Prof. Nájera y colaboradores como uno de los catalizadores más activos en condiciones homogéneas para reacciones de acoplamiento C-C como son la Ullmann, Heck o Sonogashira, y especialmente para la reacción de Suzuki en agua.



R¹: CH₃, R²:H
 R¹: *p*-CH₃OPh, R²: CH₃O
 R¹: *p*-ClPh, R²: Cl
R¹: CH₃, R²:OH

Esquema 6.2. Carbapaladaciclos usados por la Prof. Nájera. En negrita el que se anclará sobre distintos soportes

La elección de este compuesto frente a otros complejos de paladio altamente activos como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C se debe a:

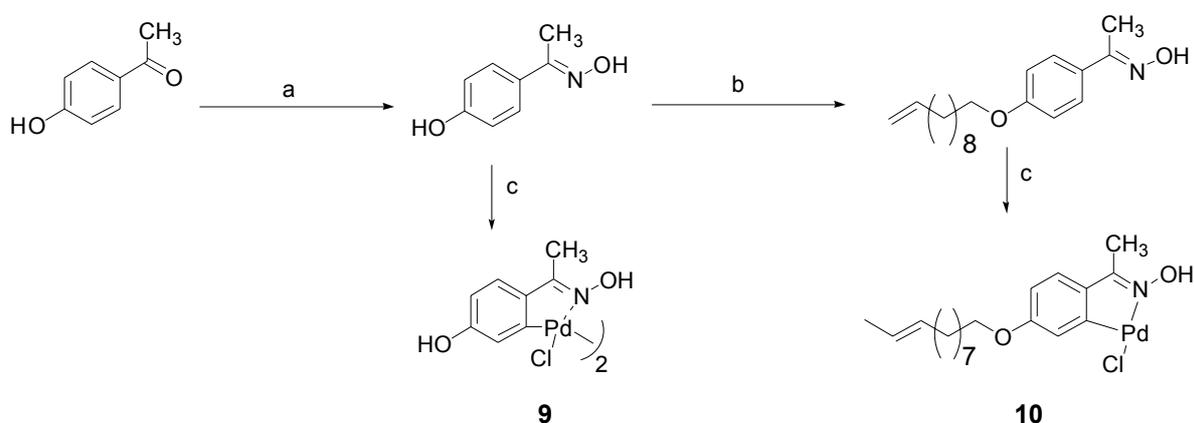
1. La baja toxicidad y precio de la oxima frente a los ligandos más activos descritos, típicamente fosfinas, sulfuros, nitrilos y carbenos, es muchísimo menor.
2. La estabilidad del complejo de paladio coordinado a la oxima. Esto permite: por un lado, el anclaje del complejo formado previamente, que es una estrategia más interesante que la alternativa consistente en unir los ligandos y formar el complejo con posterioridad. La formación del complejo tras el anclaje de los ligandos puede resultar ser problemática debido a que la interacción entre los silanoles superficiales de la sílice y el Pd²⁺ dificulta la formación del complejo y provoca la presencia de paladio sin formar complejo. Por otro lado, la estabilidad del carbapaladaciclo

podría ser beneficiosa para evitar problemas de sangrado y pérdida de metal durante la reacción catalítica.

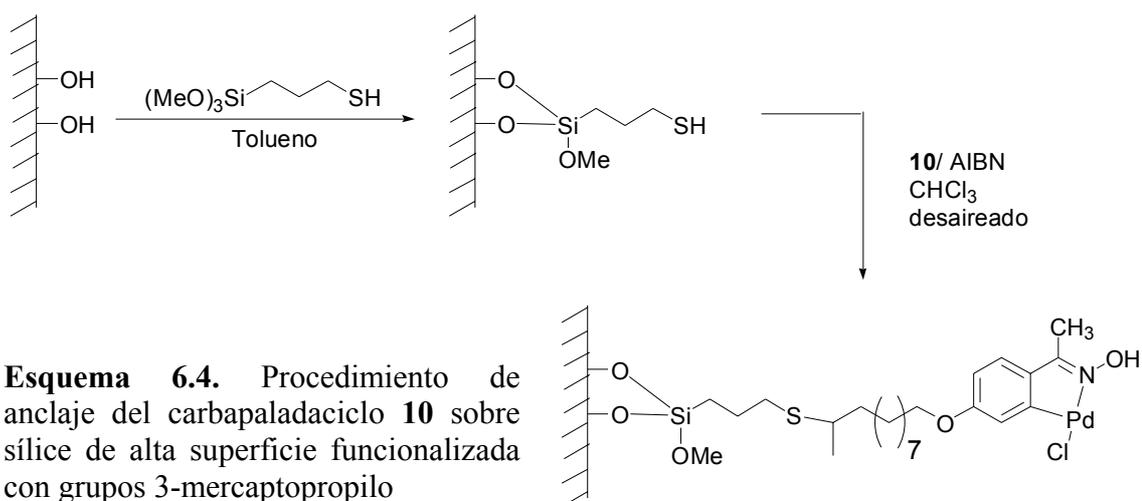
3. La facilidad de manejo y preparación de la molécula a anclar, ya que la presencia de un grupo hidroxilo fenólico permite que sea fácilmente funcionalizado.

4. La excelente actividad de este compuesto en agua bajo atmósfera ambiente, lo que constituye una clara ventaja para el desarrollo de sistemas más interesantes en la industria y medioambientalmente más adecuados.

El anclaje del compuesto carbapaladaciclo sobre la sílice se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito en los esquemas 6.3 y 6.4.



Esquema 6.3. Ruta para la síntesis del catalizador de paladio **9** y su derivado funcionalizado **10**. a) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, NaOAc , H_2O , reflujo, 1h; b) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{Br}$, K_2CO_3 ; c) Li_2PdCl_4 , NaOAc , MeOH , r.t., 72 h



Esquema 6.4. Procedimiento de anclaje del carbapaladaciclo **10** sobre sílice de alta superficie funcionalizada con grupos 3-mercaptopropilo

La preparación del catalizador anclado covalentemente a la sílice se basa en la síntesis de la oxima sustituida con una cadena alquílica terminada con un doble enlace C=C. Debido a la inestabilidad de los complejos de paladio se prefiere la introducción del paladio en la molécula tras la funcionalización con la cadena. De esta manera se evita la posible reducción del Pd²⁺ en las condiciones de la sustitución nucleofílica, mejorando así el rendimiento final de compuesto organometálico y evitando la presencia de partículas de paladio que puedan interferir en la actividad catalítica. La obtención de este complejo (ver caracterización en *experimental*) se comprobó por:

1. El análisis FAB-EM del compuesto **10** reveló que el complejo se encuentra en forma de monómero, en vez de la especie dimérica descrita para el compuesto **9**. El ión molecular correspondiente presenta una serie de picos¹⁸⁵ a m/z entre 404 y 410 u.m.a. de diferente intensidad y que coincide con la masa calculada para el carbapaladielo monomérico **10** tras perder el Cl⁻. La observación del ión molecular del complejo tras la pérdida de un ligando como los haluros es muy común en la técnica FAB-EM. La presencia de un átomo de Pd se corrobora por la concordancia entre las intensidades de la serie de picos desde 404 hasta 410 u.m.a. con la distribución isotópica del paladio.
2. En RMN-¹H, los H aromáticos de la oxima de acetofenona sustituida con la cadena alquílica, que aparecen como dos dobletes a 7.6 y 6.9 correspondientes a 2 H cada uno, con una constante de acoplamiento *orto* de 9 Hz de un sistema A₂B₂, pasan, tras la formación del complejo organometálico de Pd, a integrar por 3H, con acoplamientos típicos de un sistema ABM. Además, se observa un desplazamiento de los valores de δ a campo más alto (figura 6.1).

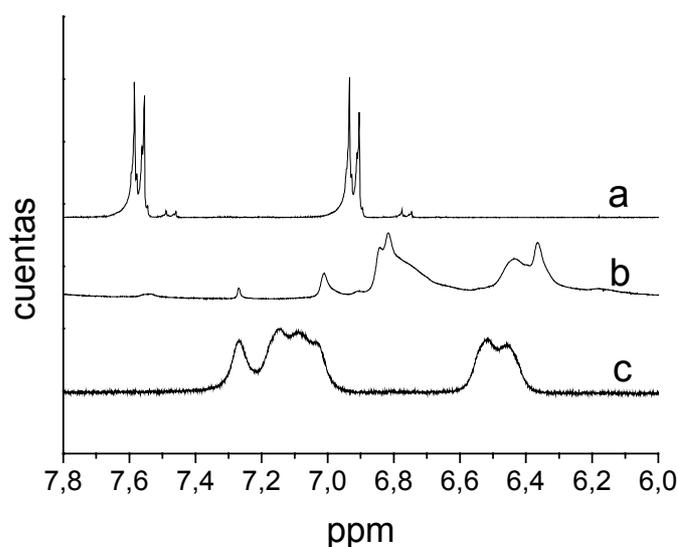


Figura 6.1. Zona aromática de los espectros de RMN- ^1H en $\text{dmsO-}d^6$ de la oxima de acetofenona funcionalizada con la cadena alquílica (**a**), del carbapaladaciclo **10** en CDCl_3 (**b**) y del carbapaladaciclo **9** en CDCl_3 (**c**). Los picos residuales en el espectro **a** corresponden a la oxima de acetofenona original

3. Durante la formación del complejo, el doble enlace terminal se isomerizó a la posición vecina debido a la interacción con el paladio. Esta migración del doble enlace se deduce de la observación de la desaparición en RMN- ^1H del sistema vinílico y la aparición de un doblete a $\delta = 1.5$ ppm correspondiente a un metilo terminal unido a doble enlace.
4. En espectroscopía UV-Visible aparecen dos bandas sobre 310 y 350 nm, las cuales están ausentes en el ligando y coinciden con las del complejo **9** en disolución (figura 6.2). Estas bandas son atribuibles a una transición electrónica paladio-ligando.

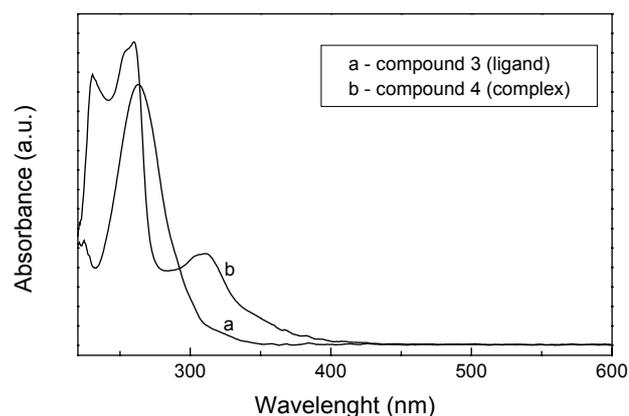


Figura 6.2. Espectros UV-Visible del ligando funcionalizado con la olefina terminal (**a**) y del carbapaladaciclo **10** (**b**)

5. El resto de datos (RMN- ^1H y ^{13}C , DEPT, IR) coinciden con los esperados para el complejo **10** en base a los previamente conocidos para el complejo **9**.

Muchos complejos de metales de transición, además de las bandas intrínsecas de los ligandos, poseen bandas de transferencia de carga en la región visible que provienen del solapamiento orbital metal-ligando, lo que confiere color al compuesto. La coordinación del Pd en el anillo aromático produce la aparición de dos bandas anchas a 300 y 350 nm (la segunda con menor absorptividad molar) que son las responsables de los colores amarillos o verdosos característicos de estos carbapaladaciclos.

Los carbapaladaciclos más simples han sido descritos como dímeros. Este hecho deriva de la tendencia del paladio a formar complejos tetracoordinados planos. En nuestro caso, a falta de determinar la estructura del carbapaladaciclo en estado cristalino por difracción de rayos X, parece que la interacción con el doble enlace completa la coordinación del paladio, a la vez que el impedimento estérico producido por la cadena del ligando debe desfavorecer la coordinación dimérica y estabilizar la especie monomérica. Una explicación razonable de porqué ocurre la isomerización del doble enlace C=C se basa en la actividad catalítica del carbapaladaciclo y otras especies de paladio capaces de interactuar con dobles enlaces. Así, el doble enlace vinílico interactuaría intra- o inter-molecularmente con el centro de paladio, produciéndose la

isomerización hacia la posición donde el C=C sería más estable y donde la interacción con el paladio diera un ciclo de tamaño apropiado.

Tras la preparación del complejo **2**, la siguiente etapa en la obtención del catalizador anclado consiste en la adición radicalaria de los grupos tiol con los que previamente se funcionaliza la sílice al doble enlace C=C. Esta reacción radicalaria iniciada por AIBN⁶³ tiene la ventaja de hacerse en condiciones suaves, ser selectiva, compatible con otros grupos funcionales y no dar producto secundario alguno (esquema 6.4). El material final PdL@SiO₂, tras ser sometido a una extracción exhaustiva con diclorometano fue caracterizado por análisis químico y técnicas espectroscópicas de IR y UV-Visible. Los datos analíticos más relevantes se incluyen en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Datos analíticos de los sólidos obtenidos que derivan de anclar covalentemente el carbapaladaciclo **10** sobre sílices de alta superficie

Catalizador	Superficie BET (m ² *g ⁻¹)	Análisis de combustión (mmolesxg ⁻¹)	Contenido en Pd (mmolesxg ⁻¹)
PdL@SiO ₂	380	C 5.97; N 0.29; S 0.80	0.27
PdL@MCM-41	720	C 8.14; N 0.41; S 0.77	0.41

Del análisis de Pd se calcula que el contenido en complejo en la muestra de sílice funcionalizada PdL@SiO₂ es de 0.27 mmolesxg⁻¹, que coincide con los mmoles de N obtenidos en el análisis de combustión (0.29 mmolesxg⁻¹). La relación N/S del análisis establece que aproximadamente 1/3 de los grupos mercaptopropilo han reaccionado y deben contener el compuesto de paladio. El espectro de reflectancia difusa UV-Vis del PdL@SiO₂ contiene la típica banda sobre 310 nm correspondiente al carbapaladaciclo precursor, lo que indica que, al menos parte del complejo, ha resistido al anclaje. El espectro de IR también confirma la presencia del compuesto de paladio derivado del precursor **10** (ver figura 6.3).

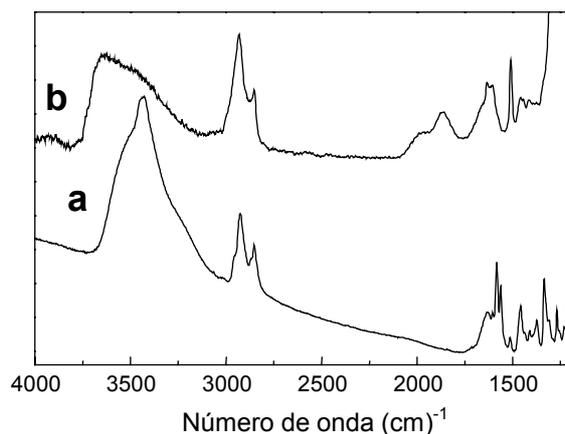


Figura 6.3. Espectros de IR del carbapaladaciclo puro **10** (a) y del catalizador PdL@SiO₂ (b) obtenido al hacer reaccionar **10** con la sílice funcionalizada. Los espectros han sido desplazados sobre el eje de ordenadas para mayor claridad.

Las dos bandas intensas correspondientes a la vibración de deformación de los grupos –CH₂– aparecen a 2950 y 2900 cm⁻¹. Además se observan las bandas de absorción en la región aromática entre 1600 y 1400 cm⁻¹. El anclaje covalente entre el complejo y la sílice a través del grupo tiol –SCH₂– es demostrado indirectamente por el hecho de que el catalizador se pueda reusar (ver más adelante).

6.2. Estudio de la actividad catalítica de PdL@SiO₂ para la reacción de Suzuki en agua

La actividad de PdL@SiO₂ que contiene el compuesto de Pd soportado sobre sílice y su empleo como catalizador recuperable y reusable se estudió para la reacción de Suzuki entre 4-haloacetofenonas y ácido fenilborónico (esquema 6.5), usando carbonato potásico como base y agua como disolvente. En la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de complejos de paladio anclados covalentemente a sílice amorfa^{114,186-188} o arcillas¹⁸⁹ como catalizadores sólidos para la reacción de Heck en disolvente no acuosos. El uso de agua como disolvente ya ha sido descrito para la reacción de Suzuki^{190,191} y otras reacciones de acoplamiento¹⁹² y hace el proceso más adecuado medioambientalmente.^{193,194} Todos los reactivos son solubles en agua en las concentraciones y a la temperatura en las que se llevó a cabo la reacción. Para incrementar la solubilidad del producto de reacción y de acuerdo con los precedentes en la literatura, algunos ensayos se realizaron usando bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)

como agente de transferencia de fase o usando como disolvente mezclas dioxano:agua. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.2.

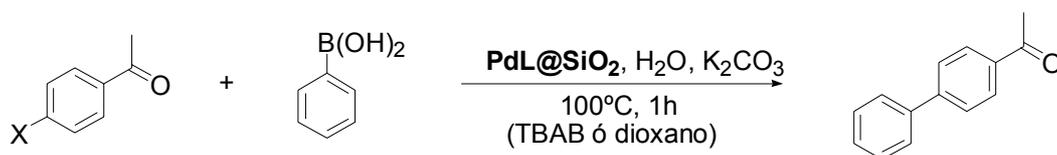


Tabla 6.2. Resultados para el acoplamiento de Suzuki entre halobencenos (0.2 mmol) y el ácido fenilborónico (0.3 mmol) en agua o agua:dioxano (5 ml) usando PdL@SiO₂ (38 mg) como catalizador.

Entrada	<i>Condiciones</i>	X	t (h)	Conversión (%)
1	Agua/TBAB	Br	1	62
2	Agua/TBAB	Br	48	67 ^a
3	Agua	Br	<0.1	>99
4	Agua	Cl	0.25	91
5	Agua ^b	Cl	2	>99
6	Agua-dioxano (3:2)	Cl	0.25	55 ^b
7	Agua-dioxano (3:2)	Cl	48	24 ^{a,b}

^a Diez veces menos de catalizador ^b Catalizador reusado 8 veces ^c Bifenilo aparece como subproducto

El acoplamiento con ácido fenilborónico se produce cuantitativamente tanto para bromo- como cloroacetofenona (entradas 3 y 4). Es más, el catalizador puede ser reusado 8 veces sin pérdida alguna de actividad (entrada 5), recuperándose por simple filtración y lavado con etanol y éter.

La presencia de TBAB, la cual se considera crucial en catálisis homogénea, juega en nuestro caso un papel negativo, disminuyendo la actividad del catalizador (comparar entradas 1 y 3). En disolución, el efecto positivo de la sal de amonio cuaternaria se explicó por su acción como surfactante, facilitando la disolución de reactivos. Sin embargo, en nuestro caso, los reactivos fueron perfectamente solubles e incluso la adición de 1,4-dioxano también disminuye la actividad de PdL@SiO₂ (entradas 6 y 7). El efecto negativo de la adición de dioxano cuando se usa el carbapaladaciclo en agua como catalizador homogéneo ha sido observado previamente¹⁸⁰ y se ha explicado en base a la variación de la polaridad del medio. De los estudios sobre la influencia del disolvente se concluye que al descender la polaridad de éste se produce un descenso en la actividad intrínseca del complejo de paladio,

combinado con el descenso en la solubilidad de la base empleada. Es más, en dioxano tiene lugar la aparición de bifenilo como subproducto, procedente del autoacoplamiento del ácido fenilborónico. Esta reacción de autoacoplamiento es paralela a la reacción de Heck y ha sido descrita para ácidos arilborónicos en presencia de catalizadores de paladio.¹⁹⁵ Obviamente, el autoacoplamiento disminuye la selectividad hacia el acoplamiento cruzado o reacción de Suzuki.

6.3. Estudio de la existencia o no de sangrado de paladio. “Test de las Tres Fases”.

Uno de los mecanismos más importantes de desactivación de un catalizador soportado y origen de contaminación de los productos de reacción por metales de transición ocurre cuando, en las condiciones de reacción, se produce la migración del metal desde el soporte al disolvente. La existencia o no de sangrado de paladio para la reacción de Suzuki entre *p*-haloacetofenonas y ácido fenilborónico en agua catalizada por PdL@SiO₂ se estudió mediante tres estrategias diferentes.

La primera estrategia consiste en la comparación de la actividad para una misma reacción *en presencia del catalizador o tras el filtrado de éste* a una conversión aproximada que sea la mitad de la conversión final. Para ello se siguió la evolución de la reacción entre *p*-bromoacetofenona y el ácido fenilborónico catalizada por PdL@SiO₂ en agua y otra en las mismas condiciones pero donde el catalizador sólido se filtró a la temperatura de reacción al 22% de conversión y permitiendo al líquido filtrado reaccionar en las mismas condiciones que si hubiera catalizador presente. No se observó un aumento de la conversión tras el filtrado, lo que indica que no existen especies activas presentes en disolución (figura 6.4). Sin embargo, aunque se procuró que el filtrado del catalizador tuviera lugar a la temperatura de reacción, limitaciones experimentales hacen que ocurra un descenso de temperatura suficiente para que pudiera producirse la precipitación del paladio disuelto.

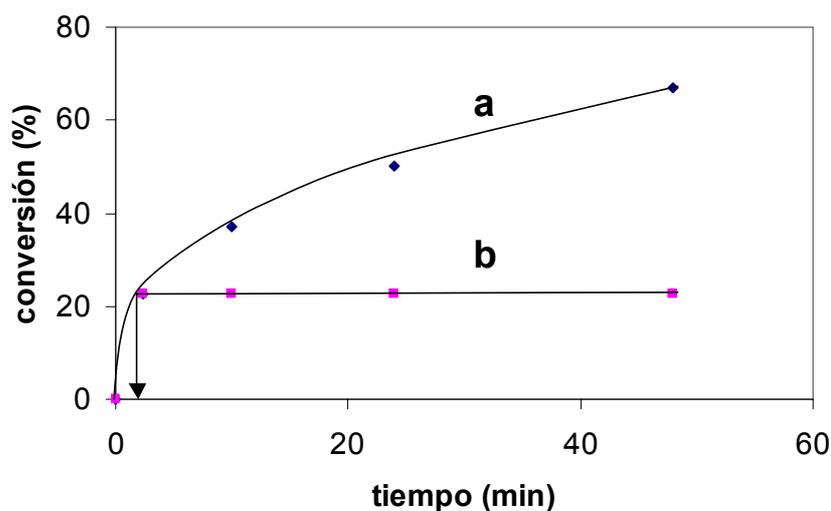


Figura 6.4. Reacción de Suzuki entre la *p*-bromoacetofenona (39.8 mg) y el ácido fenilborónico (36.6 mg) usando K_2CO_3 (55.3 mg) como base y agua (5 ml) como disolvente a temperatura de reflujo: en presencia de PdL@SiO₂ como catalizador (38 mg) (a); tras filtrar el sólido a la temperatura de reacción al 22% de conversión (b).

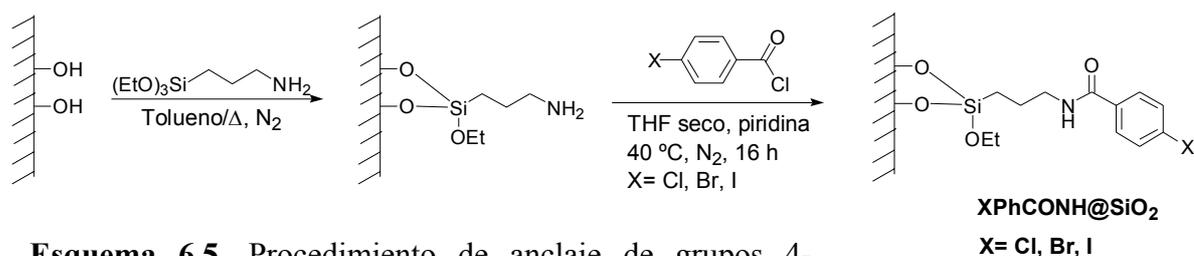
Un segundo método consiste en el *análisis del paladio remanente en el soporte* tras reusarlo. En nuestro caso, el catalizador PdL@SiO₂ fue reusado 8 veces para la reacción entre *p*-cloroacetofenona y ácido fenilborónico (Tabla 6.2, entrada 5) y el análisis de paladio por espectrofotometría de absorción atómica mostró que su contenido en paladio coincidía con el original (0.27 mmol g^{-1}). Obviamente, este método presenta la limitación del umbral de detección de paladio, pudiendo ser la cantidad de paladio que migra a la disolución inferior al límite detectable o al error experimental de medida.

Una tercera estrategia más elaborada ha sido descrita por el Prof. Lipshutz.¹⁹⁶ Esta metodología ha sido propuesta para distintos catalizadores de paladio y otros metales soportados en carbono activo. El Pd/C es un catalizador comercial ampliamente utilizado y para este catalizador se habría descrito la ausencia de sangrado basándose en el método de filtrado en caliente y del análisis elemental tras el reuso. Sin embargo, mediante el “test de las tres fases” se estableció que ocurría la migración de parte del metal en el transcurso de la reacción, de forma que la catálisis tenía lugar en parte en el seno del disolvente. Posterior redeposición del metal sobre el soporte ocurría tras concluir el proceso catalítico y enfriarse la disolución. Este mecanismo no es fácilmente detectable por el método de filtrado del catalizador, ya que pequeñas variaciones de las

condiciones en el filtrado podrían conllevar la rápida redeposición de las especies metálicas. Igualmente, una redeposición como la descrita sería indetectable por el análisis químico del catalizador tras la reacción. Se ha utilizado el término “boomerang” para describir el fenómeno de redisolución-redeposición¹⁷⁴ que puede ocurrir en reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por paladio soportado, incluyendo paladio soportado en zeolita.

El método del Prof. Lipshutz, conocido como “*Test de la tres fases*”,^{196,197} consiste en anclar covalentemente uno de los reactivos en una matriz sólida y llevar a cabo el proceso catalítico en presencia del catalizador sólido (Pd/C ó Ni/C). En el procedimiento inicialmente descrito se utilizó un polímero del tipo poliestireno como soporte del reactivo. En el caso de que se produzca el efecto “boomerang” el reactivo soportado sufrirá la reacción catalizada por las especies activas en disolución y se convertirá en producto. Si por el contrario no existe un sangrado de metal desde el soporte hacia la disolución, el reactivo anclado permanecerá inalterado. El posterior aislamiento de la matriz sólida con el reactivo y/o producto, separación del reactivo y/o producto del soporte, y análisis de los compuestos aislados que se encontraban en el soporte nos permitirá detectar cualitativamente la presencia de especies metálicas catalíticas en disolución.

En nuestro caso, para descartar completamente el posible sangrado de paladio desde PdL@SiO₂, se prepara una sílice funcionalizada con *p*-halobenzamidas (Esquema 6.5). La unión covalente del sustrato reactivo en el acoplamiento de Suzuki y el soporte se llevó a cabo mediante un enlace amida por reacción de la sílice funcionalizada con grupos amino y el cloruro de acilo de ácidos halobenzoicos. Estos ácidos y sus derivados son sustratos adecuados para la reacción de Suzuki. Se prepararon tres sílices funcionalizadas conteniendo grupos yodo-, bromo- y cloroarilos. El motivo era establecer, en caso de sangrado, si las especies de paladio eran capaces de promover el acoplamiento de todos o algunos de los haluros de arilo. Estas sílices XPhCONH@SiO₂ (X: I, Br, Cl) fueron caracterizadas por análisis químico y espectroscopía IR y UV-Visible (ver *sección experimental*). En la figura 6.5 se presenta lo espectros de IR para la IPhCONH@SiO₂ y ClPhCONH@SiO₂, que muestran las bandas de amida presentes en estos sólidos y la ausencia de la banda >1700 cm⁻¹ típica para el cloruro de acilo precursor y de otros derivados de ácido. Además, los espectros de IR de los sólidos XPhCONH@SiO₂ fueron muy similares a la de la N-butilbenzamida preparada como modelo.



Esquema 6.5. Procedimiento de anclaje de grupos 4-haloarilo sobre sílice por reacción de cloruro de acilo con sílice funcionalizada con grupos 3-aminopropilo.

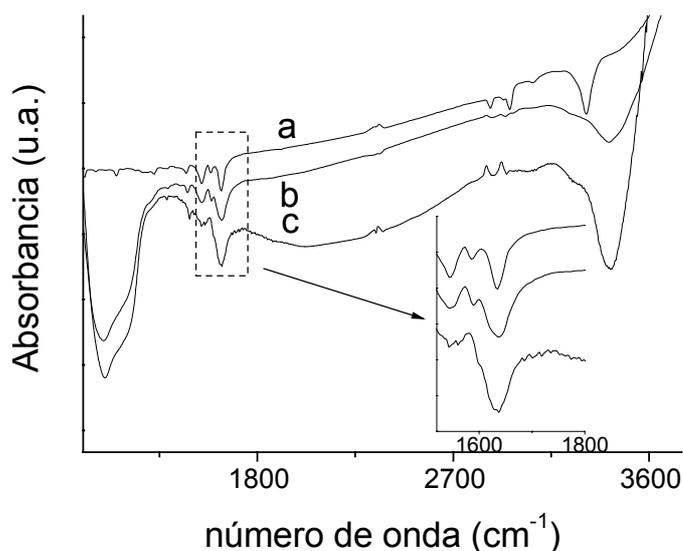
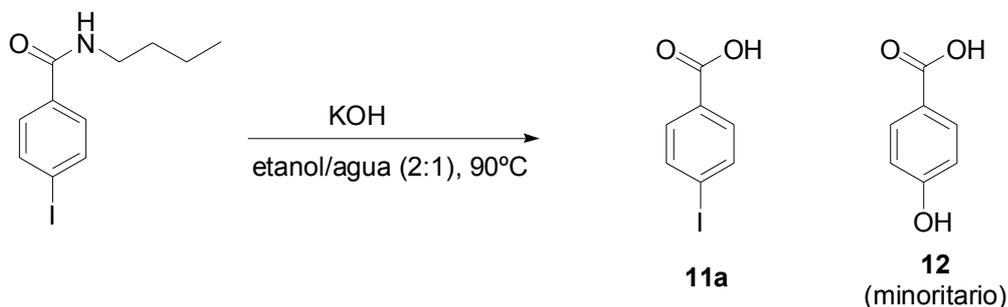


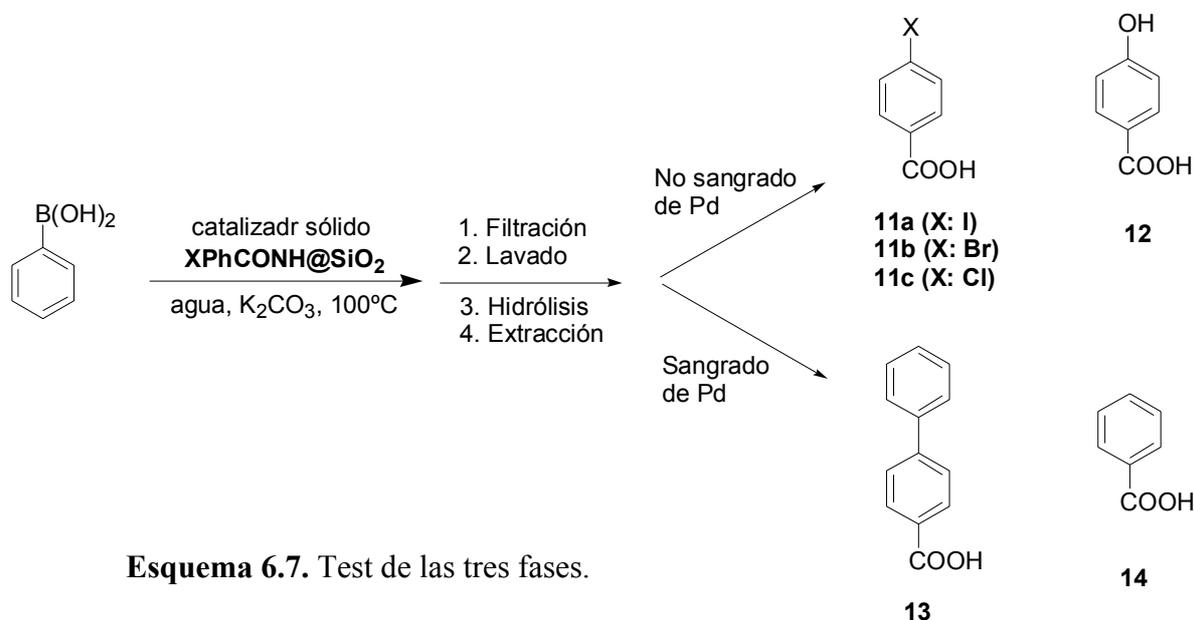
Figura 6.5. Espectros de IR de *p*-yodo-*N*-butilbenzamida (a), IPhCONH@SiO₂ (b) y ClPhCONH@SiO₂ (c). La ampliación muestra las bandas amida.

La hidrólisis en medio básico etanol/agua de las sílices funcionalizadas XPhCONH@SiO₂ conduce en las condiciones empleadas a la ruptura cuantitativa del enlace amida y, por tanto, a la separación del reactivo en forma de ácido. Las condiciones de hidrólisis se optimizaron con experimentos control en fase homogénea usando *N*-butil-*p*-yodobenzamida (esquema 6.6). Un resumen del test de las tres fases aplicado la reacción de Suzuki entre *p*-haloacetofenonas y ácido fenilborónico en agua para el catalizador PdL@SiO₂ se muestra en el esquema 6.7. El “test de las tres fases” se ensayó utilizando la serie de yodo-, bromo- y cloro-halobenzamidas ancladas ya que, dado que el orden de reactividad para la reacciones de acoplamiento C-C aumenta en el sentido I>Br>Cl,^{3,4,21} podría ser posible que las especies de paladio que sangraran desde

el catalizador sólido al disolvente fueran activas para promover el acoplamiento de yodoarilos pero no de bromo o cloroarilos.



Esquema 6.6. Hidrólisis de N-butil-*p*-yodobenzamida



Esquema 6.7. Test de las tres fases.

Cuando se llevó a cabo la reacción de Suzuki entre el ácido fenilborónico y 4-cloroacetofenona usando PdL@SiO₂ como catalizador estando presente el sólido ClPhCONH@SiO₂, el único producto extraído fue el **11c**, correspondiente a la hidrólisis del reactivo sin modificar. Por el contrario, cuando se expuso el sólido IPhCONH@SiO₂ al ácido fenilborónico y al catalizador PdL@SiO₂ en condiciones de reacción de Suzuki, se detectó, junto a los compuestos **11a** y **12**, al ácido 4-fenilbenzoico **13** como principal producto, procedente del acoplamiento Suzuki con el ácido fenilborónico.

Estos resultados claramente indican que, aunque algunas especies de paladio suficientemente activas para promover el acoplamiento con yodoaromáticos están

presentes en disolución acuosa cuando se usa PdL@SiO₂ como catalizador para la reacción de Suzuki, el producto a partir de la 4-cloroacetofenona proviene exclusivamente de la catálisis del paladio soportado en la sílice, ya que las especies de paladio presentes en la disolución no son suficientemente activas para actuar como catalizadores homogéneos del acoplamiento de clorárilos. La reacción de cloroaromáticos requiere catalizadores de paladio mucho más activos que los que son necesarios para yodoaromáticos. Por consiguiente, el catalizador actúa como un verdadero sistema catalítico heterogéneo para los reactivos cloroaromáticos. Si bien, se ha detectado la migración a la disolución de una pequeña cantidad de paladio, las especies que se encuentran en la disolución sólo son capaces de promover el acoplamiento de yodobencenos, produciéndose su redeposición posterior sobre la sílice.

Esta explicación está de acuerdo con los resultados obtenidos por las tres estrategias para la medida del sangrado en la reacción de Suzuki entre ácido fenilborónico y 4-cloroacetofenona en agua usando PdL@SiO₂ como catalizador, demostrando que en los casos en los que la reacción de Suzuki requiere de catalizadores muy activos, éstos se encuentran exclusivamente sobre la superficie del soporte y corresponden muy probablemente al complejo organometálico de paladio.

6.4. Carbapaladaciclo anclado covalentemente sobre sílice mesoporosa.

Los materiales mesoporosos silíceos de alta superficie tipo MCM-41, como ya se mencionó en la *sección 1.2.3.*, son aluminosilicatos que poseen canales paralelos con empaquetamiento hexagonal y tamaño de poro uniforme con un diámetro interno entre 20-100 Å. La disposición de los canales es lo suficientemente ordenada como para presentar un espectro de difracción de rayos X característico, compuesto de 4 picos entre $2\theta=2$ y 6, pese a ser un material no cristalino. Tanto por el espectro de difracción de rayos X como por medidas de área por adsorción isoterma de gas pueden obtenerse el diámetro de poro del canal, que típicamente es de 30 Å. Estos canales confieren al material áreas superficiales entre 500-800 m²xg⁻¹. Comparados con las zeolitas convencionales, su mayor diámetro de poro permite la difusión a través de los canales de moléculas de tamaño grande, muchas de las cuales no pueden difundir por los microporos de las zeolitas, cuyo tamaño es típicamente de 5-7 Å. La estructura de la MCM-41 hace que toda su superficie sea accesible a los reactivos en disolución, por lo que sería posible el uso de los materiales mesoporosos como análogos a las sílices amorfas, pero con la ventaja de poseer un área superficial entre 2 y 5 veces superior. Al igual que la sílice amorfa, los grupos silanoles en la superficie interna y externa del material pueden ser funcionalizados (esquema 6.1), permitiendo el anclaje de moléculas orgánicas. En la bibliografía encontramos ejemplos donde complejos de paladio con actividad catalítica para la reacción de Suzuki^{198,199} o de Heck^{199,200} fueron anclados sobre MCM-41 aprovechando la funcionalización de la superficie del material mesoporoso. En otros casos, Pd(0) dispersado sobre toda la superficie de la MCM-41 por deposición química de vapor condujo a buenos resultados para la reacción de Heck.^{115,161}

La metodología para anclar covalentemente el carbapaladaciclo **9** sobre la superficie del material mesoporoso tipo MCM-41 exclusivamente silíceo (que denotaremos por SiMCM-41) es idéntica a la empleada para la sílice amorfa (ver esquemas 6.3 y 6.4). En el caso del material mesoporoso, el anclaje se producirá tanto en el exterior como en el interior de los canales. La longitud de la cadena carbonada (11 enlaces, aproximadamente 15 Å en conformación de máxima elongación) es la adecuada para permitir al carbapaladaciclo una gran libertad conformacional con respecto a las paredes del soporte mesoporoso, pudiéndose el complejo localizar incluso en el centro de canal (diámetro de aproximadamente 30 Å). Los datos analíticos más importantes para el

sólido PdL@SiMCM-41 derivado del compuesto **10**, así como su análogo sobre sílice amorfa previamente descrito aparecen en la tabla 6.1 (ver arriba).

La cantidad de carbapaladaciclo anclada en el mesoporoso, de mayor área superficial, es, como esperábamos, significativamente mayor que en la sílice amorfa ($0.41 \text{ mmol} \times \text{g}^{-1}$ frente a $0.27 \text{ mmol} \times \text{g}^{-1}$). Los datos espectroscópicos de IR y UV-Visible del sólido PdL@SiMCM-41 coinciden con los obtenidos para PdL@SiO₂.

6.5. Actividad catalítica de PdL@SiMCM-41 para sobre la reacción de Suzuki en agua. Comparación como soportes de la MCM-41 y la sílice amorfa.

Para comprobar la actividad catalítica del material PdL@SiMCM-41 se utilizó éste como catalizador en la reacción de Suzuki entre 4-cloroacetofenona y ácido fenilborónico en agua usando K₂CO₃ como base, al igual que se hizo con el sólido PdL@SiO₂ (figura 6.5)

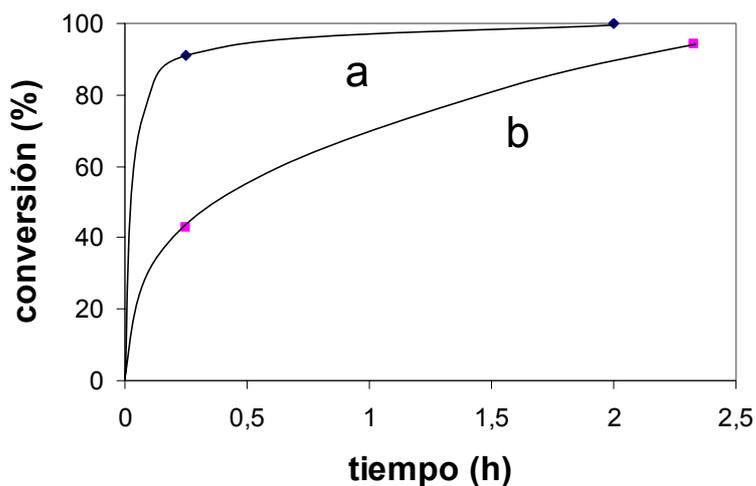


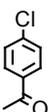
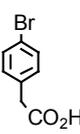
Figura 6.5. Datos de conversión vs. tiempo para la reacción de Suzuki entre la *p*-cloroacetofenona (31 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (37 mg, 0.3 mmoles) utilizando como base K₂CO₃ (55.3 mg, 0.4 mmoles) en agua (5 ml) como disolvente a 100°C: en presencia de PdL@SiO₂ (a) o PdL@SiMCM-41 (b) como catalizadores (5% en Pd).

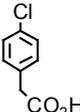
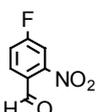
De la figura se deduce que el catalizador PdL@SiO₂ es más activo que el catalizador PdL@SiMCM-41 para el acoplamiento de cloruros de arilo en agua. La principal diferencia entre los materiales mesoporosos tipo MCM-41 y la sílice amorfa radica en la existencia de canales en el primero. Por consiguiente, aunque el área superficial del catalizador PdL@SiMCM-41 inicialmente es mayor que la de PdL@SiO₂, la difusión

de moléculas orgánicas por el interior de los poros del soporte MCM-41 se encuentra más restringida en este material que para el caso de la SiO₂ y la actividad catalítica de los centros en la MCM-41 es menor. Este hecho debe ser debido a la pobre estabilidad de la estructura del material MCM-41 que, en contacto con agua, puede sufrir un colapso en su estructura, convirtiéndose en sílice amorfa y ocluyendo los centros catalíticos en su interior. De hecho, los difractogramas de rayos X del material PdL@SiMCM-41 tras la reacción indicaron que la cristalinidad de este material era sólo de un 30% respecto a la cristalinidad del material PdL@SiMCM-41 antes de ser usado.

El resultado de la actividad catalítica relativa entre PdL@SiMCM-41 y PdL@SiO₂ para el caso de la 4-cloroacetofenona se mantuvo también al estudiar la actividad de ambos catalizadores sobre diferentes sustratos. Para cubrir un amplio rango de haluros de arilo se probaron compuestos aromáticos bromados, clorados e incluso fluorados.^{30,201} En todos los casos la actividad de PdL@SiO₂ es mayor que la de PdL@SiMCM-41. Los resultados se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Resultados obtenidos para el acoplamiento Suzuki entre haluros de arilo (0.2 mmol) y el ácido fenilborónico (0.3 mmol) utilizando como base K₂CO₃ (55.3 mg, 0.4 mmol) en agua (5 mL) como disolvente, en presencia de un 5% molar de Pd catalítico como PdL@SiO₂ (30 mg) ó PdL@MCM-41 (24.4 mg).

Sustrato	Tiempo (h)	Producto (%)		Bifenilo (%) ^a	
		Rendimiento reacción Suzuki		PdL@SiO ₂	PdL@MCM-41
		PdL@SiO ₂	PdL@MCM-41	PdL@SiO ₂	PdL@MCM-41
	<0.1	>99		-	
	0.25	91	43	-	-
	2	>99	94		
	0.25	>99		-	

Sustrato	Tiempo (h)	Producto (%) Rendimiento reacción Suzuki		Bifenilo (%) ^a	
		PdL@SiO ₂	PdL@MCM-41	PdL@SiO ₂	PdL@MCM-41
	6	77		36	
	6	>99	>99	-	18
	6	73		38	
	5	>99	63	25	34
	4	63	46	-	18 ^b
	48	>99	93	25 ^b	55 ^b
	0.25	26	10	-	-
	2	89	40	-	11
	4	34		3	
	24	30 ^c			

^a El bifenilo procede del autoacoplamiento del exceso de fenilborónico, y el valor porcentual está referido a la cantidad inicial de ácido fenilborónico ^b 4,4'-dimetilbifenilo. ^c Se observan productos provenientes de la S_NAr, además de ácidos carboxílicos, dioles y aldehídos presentes en la mezcla final de reacción.

Como se esperaba,^{7,28} los derivados bromados reaccionan mucho más rápido que los clorados o fluorados, dando rendimientos altos en tiempos más cortos. Los derivados

clorados, mucho más inertes frente a la reacción de Suzuki de los bromados, también se acoplan con el ácido fenilborónico con buenos rendimientos, particularmente aquellos activados por grupos aceptores de electrones. La actividad del catalizador es tan alta que los resultados obtenidos constituyen uno de los pocos sistemas capaces de promover el acoplamiento de un fluoroaromático^{30,201} con ácido fenilborónico. En algunos casos, especialmente con derivados clorados poco reactivos y con tiempos de reacción excesivamente largos, se obtuvieron cantidades significativas de bifenilo procedente del autoacoplamiento del ácido fenilborónico.¹⁹⁵

En conclusión, se ha demostrado que:

- 1- El anclaje covalente del carbapaladaciclo **9** a la sílice amorfa de alta superficie produce un material sólido con actividad catalítica para la reacción de Suzuki entre 4-cloroacetofenona y ácido fenilborónico en agua.
- 2- Este catalizador sólido es recuperable y reusable sin necesidad de reactivación, manteniendo su actividad catalítica tras varios reusos.
- 3- Este catalizador presenta actividad catalítica para la reacción de acoplamiento de Suzuki entre diversos sustratos bromados, clorados y fluorados con el ácido fenilborónico en agua.
- 4- El catalizador de sílice amorfa PdL@SiO₂ es más activo que el catalizador de sílice mesoporosa PdL@SiMCM-41, el cual sufre una desestructuración durante su uso.
- 5- Cuando se usa PdL@SiO₂ como catalizador para la reacción de Suzuki, el producto a partir de la 4-cloroacetofenona proviene exclusivamente de la catálisis del paladio soportado en la sílice. Sin embargo, también se ha comprobado que especies catalíticamente activas para sustratos yodados migran desde el sólido a la disolución en condiciones de reacción. Estas especies se redepositan al final de la reacción, por lo que no existe pérdida en el contenido de paladio en la sílice tras los reusos.

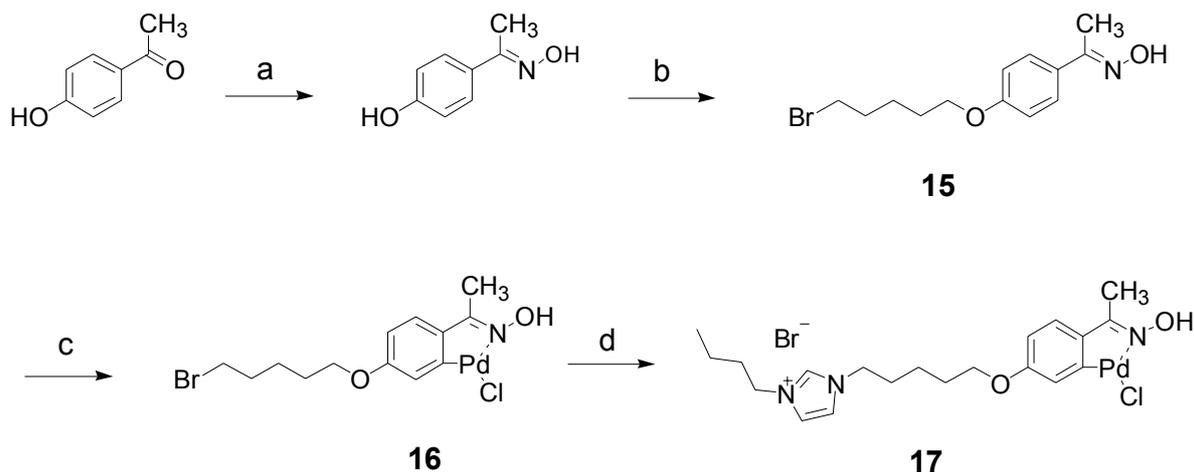
Capítulo 7. Adsorción de un carbapaladaciclo sobre AIMCM-41 y uso como catalizador sólido para la reacción de Suzuki.

El material mesoporoso AIMCM-41 posee estructura y área idénticas al sólido análogo puramente de silicio SiMCM-41, con la particularidad que la sustitución isomórfica de Si por Al provoca un exceso de carga negativa en la red estructural que requiere la presencia de cationes de compensación de carga en el material, típicamente H^+ o metales alcalinos. Estos cationes, al igual como ocurría en las zeolitas, pueden ser intercambiados por otros sin alterar la constitución de la estructura del sólido. En el caso de que la especie catiónica intercambiada tenga propiedades catalíticas se obtendría un material sólido con la especie catalítica soportada por interacción culómbica. En este capítulo se describe la síntesis de un derivado catiónico del carbapaladaciclo **9**, el cual mantiene la actividad catalítica de este complejo de paladio para la reacción de Suzuki¹⁷⁵⁻¹⁸² una vez incorporado en AIMCM-41 mediante intercambio iónico. Este catalizador sólido es activo en el acoplamiento de sustratos yodados, bromados y clorados, recuperable y reusable 3 veces. El estudio espectroscópico a través de los diferentes reusos del catalizador nos permite seguir la evolución de la especie catalítica y su posible degradación. Además, el presente catalizador donde el complejo de paladio está soportado por interacción iónica se compara con un catalizador análogo (ver *sección 6.4*) donde el complejo de paladio está soportado mediante enlace covalente.

7.1 Adsorción del carbapaladaciclo sobre AIMCM-41 mediante interacción iónica.

La síntesis hidrotermal en las condiciones típicas para estos materiales, utilizando geles que contienen silicatos y aluminatos (ver esquema 1.6), conduce a la incorporación de aluminio en la estructura (AIMCM-41). La presencia de Al sustituyendo isomórficamente al silicio hace que la carga formal en la red sea negativa y, por tanto, necesita ser compensada por cationes para mantener la electroneutralidad del material, al igual que ocurre en las zeolitas.^{2,8,51} La introducción de Al en la red de la MCM-41 produce la presencia de cargas negativas en la estructura que sirve de base para la incorporación de especies catalíticas,²⁰² en el cual la interacción de la especie catalítica al soporte se realiza mediante el intercambio iónico entre la especie catalíticamente activa en forma catiónica y los cationes intercambiables presentes en el interior de los canales de la MCM-41 conteniendo Al. De esta forma el centro catalítico queda adsorbido en los poros del aluminosilicato, permaneciendo inmobilizado

mediante interacciones coulombicas con la red negativa del material mesoporoso. El intercambio catiónico se utilizó para introducir el carbapaladaciclo **9** en forma catiónica. Así, el carbapaladaciclo **17** convenientemente modificado se sintetizó conteniendo una cadena alquílica terminada con un grupo imidazolio, el cual introduce la parte catiónica en la molécula. La ruta de síntesis se muestra en el esquema 7.1.



Esquema 7.1. Ruta sintética seguida para la síntesis del carbapaladaciclo **17**. a) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, NaOAc , H_2O , reflujo, 1h; b) 1,5-dibromopentano, K_2CO_3 , acetona, reflujo, 48 h; c) Li_2PdCl_4 , NaOAc , metanol, 25°C , 72h; d) 1-metilimidazol, THF, 50°C , 72 h.

La ruta sintética consiste básicamente en la introducción de una cadena alquílica larga terminada en Br. Tras la formación del complejo organometálico de paladio, el átomo de bromo es sustituido fácilmente por el imidazol en una reacción de sustitución nucleofílica para dar la sal de imidazolio correspondiente. La separación espacial entre el imidazolio y el paladio es conveniente para que:

1. No exista una interacción desfavorable entre la parte catiónica y el centro catalítico de la molécula.
2. La interacción coulombica entre la pared del canal y la parte catiónica de la molécula sirve para inmovilizar el complejo, mientras que la larga cadena alquílica permite que el centro catalítico de la molécula pueda disponerse alejado de la pared. De esta manera el centro de paladio se hará más accesible para los reactivos y menos impedido estéricamente por la estructura del aluminosilicato.

El carbapaladaciclo **17** y el resto de intermedios en la síntesis fueron caracterizados analítica y espectroscópicamente. Como ya ocurrió para el carbapaladaciclo **10**, la introducción del Pd en el anillo produce un cambio tanto en el número como en la forma de las señales de los protones aromáticos, pasando de un claro sistema A_2B_2 a un sistema ABM (figura 7.1). Los espectros de IR de los carbapaladaciclos **16** y **17** comparados con el espectro de IR del complejo más simple **9** se muestran en la figura 7.2. Como puede verse en la figura, los espectros coinciden esencialmente, apreciándose en los nuevos compuestos los picos sobre 2950 y 2900 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $-\text{CH}_2-$ en la cadena alquílica.

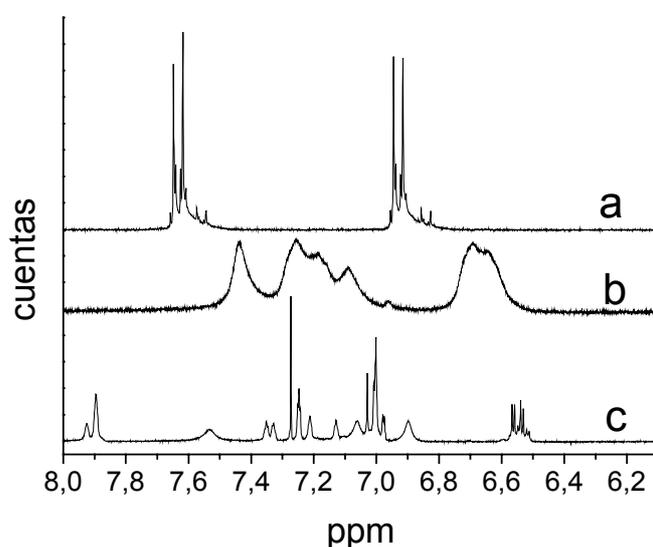


Figura 7.1. Zona aromática de los espectros de RMN- ^1H de la oxima **15** en acetona- d^6 (**a**), del carbapaladaciclo **16** en $\text{dms}-d^6$ (**b**) y del carbapaladaciclo **17** en CDCl_3 (**c**). El espectro **c** muestra, junto a las señales correspondientes al carbapaladaciclo, las pertenecientes al anillo de imidazolio.

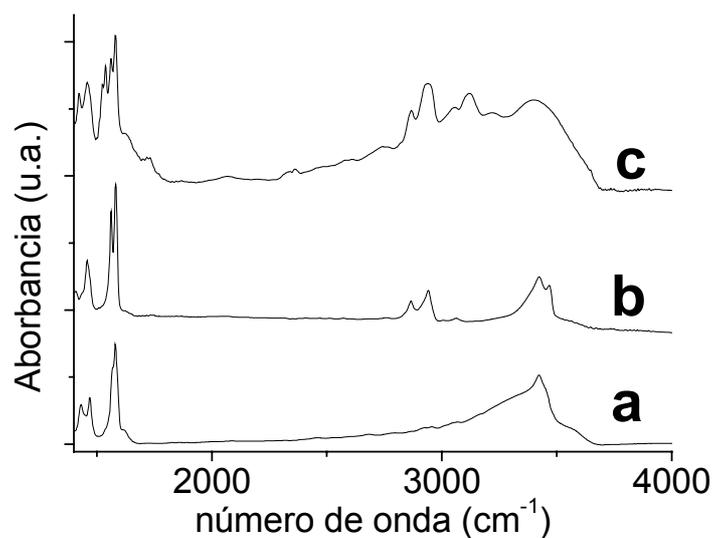


Figura 7.2. Espectros de IR registrados a temperatura ambiente en pastilla de KBr (a) o en disolución de diclorometano (b,c) para los compuestos **9** (a), **16** (b) y **17** (c).

Los espectros UV-Visible de los compuestos **16** y **17** muestran claramente la presencia de las bandas de transferencia de carga paladio-ligando, las cuales están ausentes en el ligando **15** (figura 7.3). La presencia de ambas bandas en el carbapaladaciclo **17** indica que el enlace metal-ligando se ha mantenido tras la sustitución nucleofílica con N-metilimidazol.

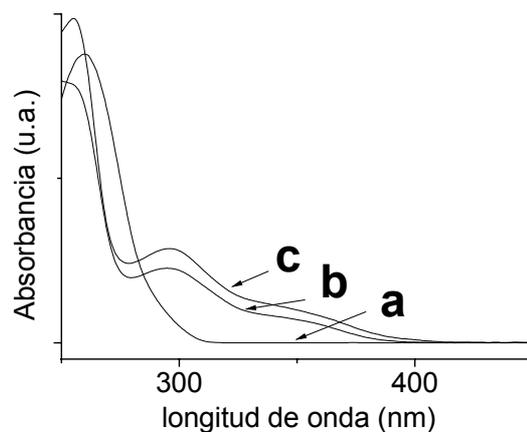
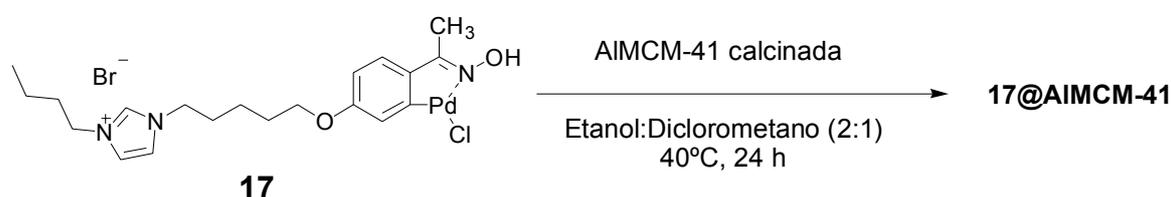


Figura 7.3. Espectros de transmisión UV-Visible registrados en diclorometano para los compuestos **15** (a), **16** (b) y **17** (c).

El análisis por FAB-EM del compuesto **16** muestra una serie de picos entre $m/z=402$ y $m/z=410$ correspondientes al ión molecular cuya intensidad relativa coincide con la distribución isotópica¹⁸⁵ combinada de Pd y Br, y que corresponde al ion molecular del monómero tras la pérdida del Cl. La no observación de los iones correspondientes a la estructura dimérica de **16** coincide con lo comentado anteriormente para el FAB-EM obtenido para el carbapaladaciclo **10**.

El procedimiento seguido para la incorporación del compuesto **17** mediante intercambio catiónico en la AIMCM-41 se resume en el esquema 7.2. La intensidad de interacción electrostática entre el carbapaladaciclo catiónico **17** y la AIMCM-41 fue determinada mediante el seguimiento de la intensidad de las bandas de IR correspondientes al compuesto adsorbido al aumentar la temperatura de desorción. El tratamiento térmico consistió en el registro a temperatura ambiente del espectro de IR para el material **17@AIMCM-41** que ha sido sometido a temperaturas crecientes dentro de una celda sellada a un vacío de 10^{-2} Pa durante 1 h. Los resultados se muestran en la figura 7.4.



Esquema 7.2. Procedimiento de adsorción del compuesto **17** en AIMCM-41

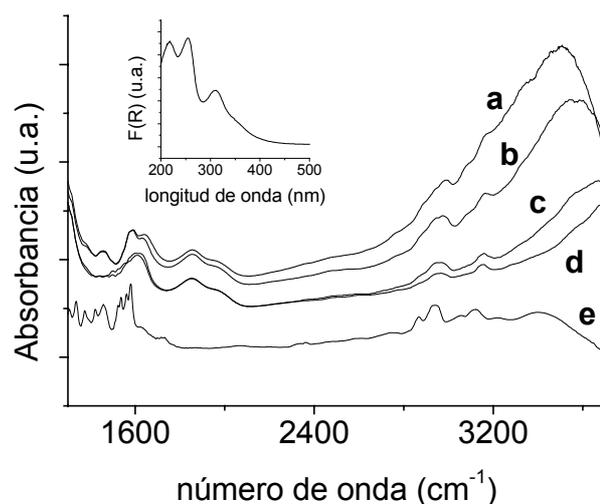


Figura 7.4. Espectro de IR para una muestra de **17@AIMCM-41** registrado a temperatura ambiente tras someter la celda a vacío durante 1 h a: temperatura ambiente (**a**), 100°C (**b**), 200°C (**c**) y 300°C (**d**) a vacío de 10⁻² Pa. También se incluye el espectro de IR del carbapaladacyclo **17** (**e**) registrado en disco de KBr. El gráfico insertado muestra la reflectancia difusa UV-Visible (representada como la función Kubelka-Munk de la reflectancia, R) de **17@AIMCM-41**.

Como se observa, **17** permanece adsorbido en el soporte incluso tras evacuar la muestra a 300°C y 10⁻² Pa durante tiempos prolongados. El gráfico insertado en la figura 7.3 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Visible para el material **17@AIMCM-41**, donde se observan las dos bandas características de transferencia de carga entre 300 y 350 nm junto a la banda del ligando en la región de UV. Una comparación de los parámetros analíticos y físico-químicos de la AIMCM-41 antes y tras el intercambio se resumen en la tabla 7.1.

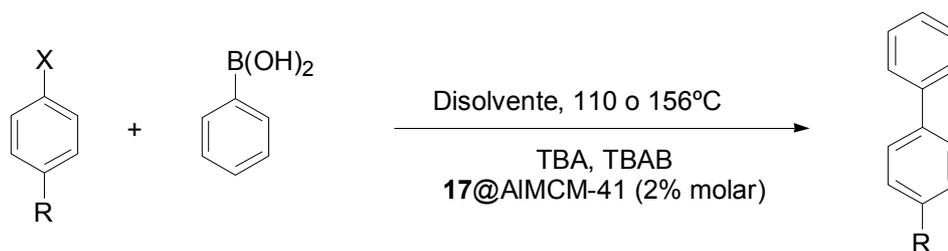
Tabla 7.1. Parámetros analíticos y físico-químicos más relevantes para Al/MCM-41 y **17@Al/MCM-41**.

	Sólido	
	Al/MCM-41	17@Al/MCM-41
Si/Al	13	13
Superficie BET (m ² xg ⁻¹)	781	692
Volumen de microporo (cm ³ xg ⁻¹)	0.419	0.358
Diámetro medio de poro (Å)	87	116
Área de microporo (m ² xg ⁻¹)	518	439
Análisis elemental (mmolxg ⁻¹)	-	N:0.42; C: 2.56; H: 12.76

Los datos de la tabla 7.1 muestran que, en concordancia con la hipótesis de que el compuesto **17** queda adsorbido en el interior de los canales mesoporosos de la AIMCM-41, el volumen de microporo y la superficie BET del material se reducen cuando se adsorbe **17**.

7.2. Actividad catalítica de **17@AIMCM-41** para la reacción de Suzuki.

La actividad del material **17@AIMCM-41** se comprobó para la reacción de acoplamiento C-C Suzuki entre diversos yodo- y bromobencenos y el ácido fenilborónico, usando tributilamina (TBA) como base y dimetilformamida (DMF) ó tolueno como disolventes (esquema 7.3). El agua se descarta como posible disolvente debido a la naturaleza iónica de la interacción entre el catalizador y el soporte, ya que el agua básica podría desorber el carbapaladaciclo. Además, el agua como disolvente plantea problemas sobre la estabilidad de la estructura del soporte y en la solubilidad de reactivos. Los resultados obtenidos usando el material **17@AIMCM-41** como catalizador se muestran en la tabla 7.2.



X: Cl, Br, I
TBA: NBu_3
TBAB: $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$

Esquema 7.3. Reacción de Suzuki entre haluros de arilo y ácido fenilborónico catalizada por **17@AIMCM-41**.

Tabla 7.2. Resultados para la reacción de Suzuki entre halobencenos (0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles), utilizando como base tributilamina (95 μL , 0.4 mmoles), TBAB como aditivo (32.2 mg, 0.1 mmoles) y tolueno como disolvente (5 mL) a 110° C durante 72 h en presencia de **17@Al/MCM-41** como catalizador (85.1 mg).

Entrada	X	R	Conversión (%)	Suzuki:Autoacoplamiento
1	I	COCH ₃	>99	32:68
2	I	H	51	51 (indistinguibles)
3	I	Br	75	13:62
4	Br	COCH ₃	>99	>99:0
5	Br	H	57	57:0
6 ^a	Cl	COCH ₃	87	87:0

^a Doble cantidad de catalizador

La adición de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) es necesaria para la completa conversión del haluro de arilo, tanto en tolueno como en DMF, como muestra la figura 7.5. El uso de TBAB como aditivo en la reacción de Suzuki se encuentra descrito en la bibliografía^{178,181,203} y una posible explicación del efecto positivo de su presencia compatible con nuestras observaciones se comentará más adelante.

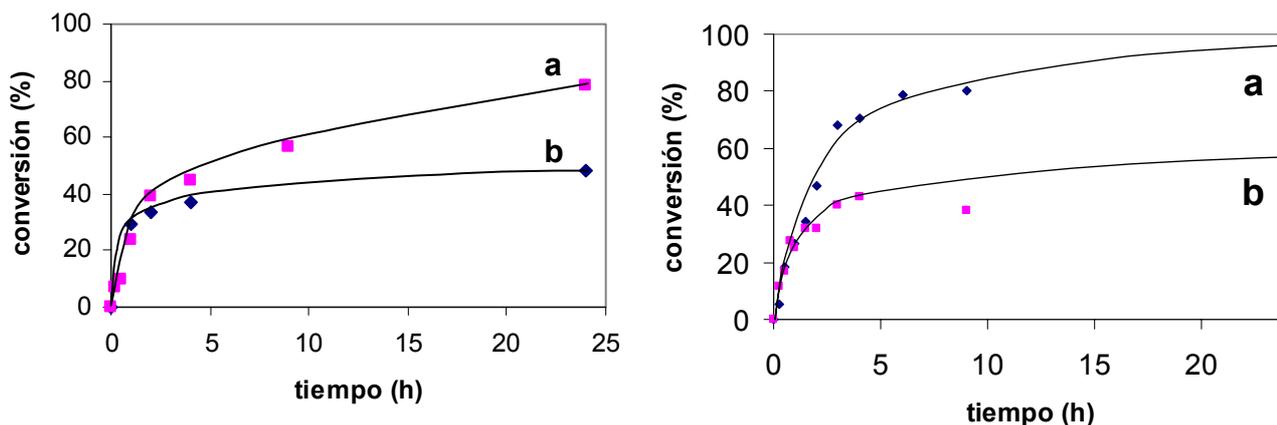


Figura 7.5. Reacción de Suzuki del ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles) con la 4-yodoacetofenona (49.2 mg, 0.2 mmoles) en tolueno (5 ml) a 110°C (izquierda) o con la 4-bromoacetofenona (39.8 mg, 0.2 mmoles) en DMF (5 ml) a 156°C (derecha) utilizando como base tributilamina (95 μ l, 0.4 mmoles) en presencia (a, 32.2 mg, 0.1 mmoles) o ausencia (b) de TBAB, usando **17@AlMCM-41** (85.1 mg, 2% molar en Pd) como catalizador.

Como ya se comentado, la actividad catalítica en la reacción de Suzuki de la familia de carbapaladacilos decrece a medida que desciende la polaridad del medio. Esto explica la mayor actividad encontrada en DMF, donde derivados bromados e incluso clorados acoplan con el ácido fenilborónico, frente al uso de tolueno como disolvente, donde sólo ocurre el acoplamiento de reactivos yodados. Aún así, la activación de clorados es difícil en DMF (ver nota al pie en tabla 7.2).

Lo que es más importante, estudios cinéticos (figura 7.6) nos permiten comprobar que la actividad del sólido **17@AlMCM-41** como catalizador para el acoplamiento de 4-yodoacetofenona y ácido fenilborónico en tolueno es muy similar a la del carbapaladacilo **9** en fase homogénea y mucho mayor que la del material análogo **PdL@SiMCM-41**, donde el carbapaladacilo está covalentemente anclado al material mesoporoso a través de una cadena alquílica (ver sección 6.4).

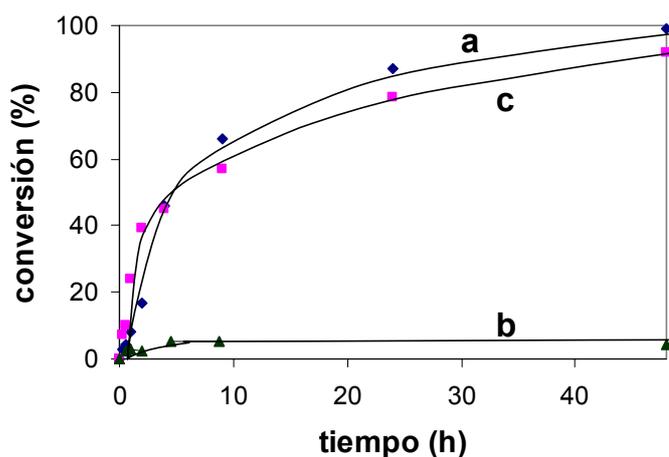


Figura 7.6. Curva de conversión frente al tiempo para el acoplamiento de Suzuki entre la *p*-yodoacetofenona (49.2 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles), añadiendo tributilamina (95 μ L, 0.4 mmoles) y TBAB (32.2 mg, 0.1 mmoles) en tolueno (5 mL) a 110° C en presencia de 2% molar en Pd de **17@Al/MCM-41** (**a**, 85.1 mg), **PdL@SiMCM-41** (**b**, 121.2 mg) y el carbapaladaciclo **9** (**c**, 1.16 mg) como catalizadores.

El estudio de la posible migración del carbapaladaciclo **17** u otras especies de paladio catalíticamente activas en las condiciones de reacción desde el aluminosilicato a la disolución se llevó a cabo por el método convencional de filtrado “en caliente”. El acoplamiento entre 4-bromoacetofenona y ácido fenilborónico, usando Bu_3N como base y TBAB como aditivo en DMF se inició en presencia del catalizador **17@AlMCM-41** para, a una conversión de aproximadamente 40% (90 min de reacción), filtrar la mezcla a la temperatura de reacción y dejar reaccionando el filtrado en las mismas condiciones. El perfil temporal de la conversión para estos dos ensayos se muestra en la figura 7.7.

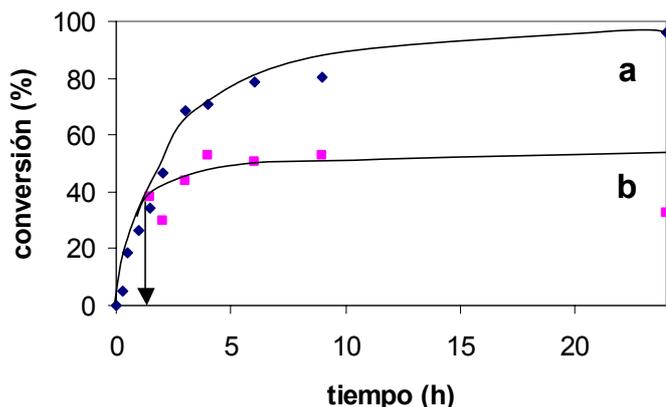


Figura 7.7. Reacción de Suzuki entre la 4-bromoacetofenona (36.6 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles), empleando como aditivos tributilamina (95 μ l, 0.4 mmoles) y TBAB (32.2 mg, 0.1 mmol) en DMF (5 ml) a 156°C en presencia de **17@AlMCM-41** como catalizador (**a**, 85.1 mg, 2% molar en Pd) y una reacción idéntica donde el catalizador sólido fue filtrado en caliente a los 90 min. (conversión del 40%) y se dejó reaccionar el filtrado en las mismas condiciones (**b**).

De la figura 7.7 se deduce que aproximadamente un 30% de la actividad catalítica proviene de especies activas en disolución, ya que tras la separación del catalizador sólido la reacción avanza un 30% con respecto a lo que avanza una reacción análoga donde no se filtra el catalizador. Los resultados son similares cuando en lugar de la 4-bromoacetofenona se acopla la 4-yodoacetofenona con ácido fenilborónico en tolueno a 110°C, manteniendo el resto de condiciones iguales.

7.3. Reusabilidad del catalizador **17@AlMCM-41** para la reacción de Suzuki.

La reusabilidad del catalizador **17@AlMCM-41** se comprobó para el acoplamiento de Suzuki entre la 4-yodoacetofenona y el ácido fenilborónico en tolueno. Los resultados se muestran en la tabla 7.3.

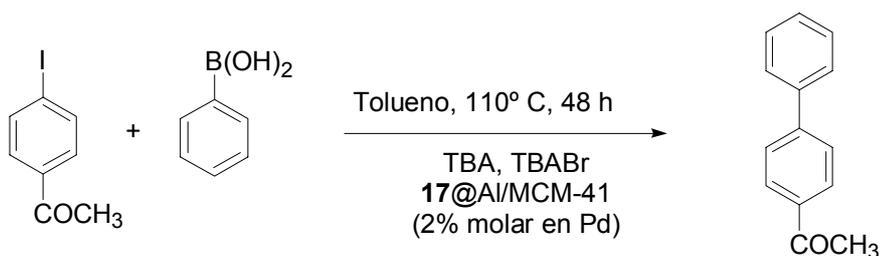


Tabla 7.3. Reusabilidad de **17@Al/MCM-41** (170.2 mg, 2% molar en Pd) para el acoplamiento de Suzuki entre la *p*-yodoacetofenona (98.4 mg, 0.4 mmoles) y el ácido fenilborónico (73.2 mg, 0.6 mmoles), empleando como base tributilamina (190 μ L, 0.8 mmoles), TBAB como aditivo (64.4 mg, 0.2 mmoles) y tolueno como disolvente (10 mL) a 110° C.

Entrada	Reuso	Conversión (%)	Suzuki:Autoacoplamiento	Pd (mmolesxg ⁻¹)	Pérdida de Pd ^a (% respecto al original)
1	0	88	17:71	0.043	<1
2	1	86	24:62	0.044	<1
3	2	90	20:70	0.033	21

^a Catalizador original: 0.042 mmolesxg⁻¹

No se detectó pérdida de paladio en los dos primeros reusos, pero sí en el tercer uso. Sin embargo, la actividad para la reacción de acoplamiento no disminuye, lo que parece indicar que el descenso de actividad debería producirse a partir del cuarto reuso. El estudio del catalizador reusado se completó con el registro del espectro de UV-Visible tras el tercer uso (figura 7.8). Las bandas características de transferencia de carga Pd-ligando han desaparecido, y se observa un ligero descenso en las bandas correspondientes al ligando. Estos cambios espectrales parecen sugerir la destrucción prácticamente total del complejo organometálico y el mantenimiento parcial del ligando unido al soporte.

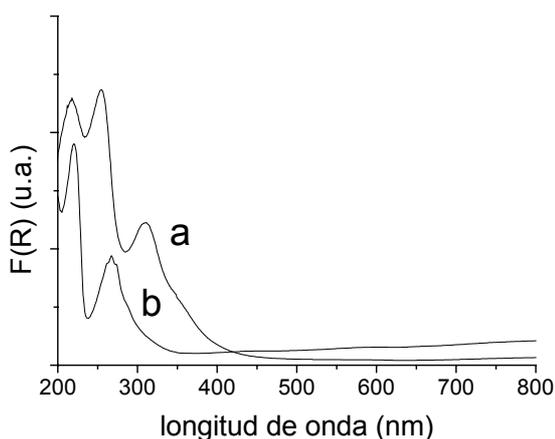


Figura 7.8. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible (representada como la función Kubelka-Munk de la reflectancia, R) para **17@AlMCM-41** antes de haber sido usada como catalizador (**a**) y tras 3 usos en tolueno (**b**)

Los resultados obtenidos sobre la actividad catalítica de **17@AIMCM-41** para el acoplamiento de Suzuki se resumen en:

1. La actividad catalítica para este sólido es muy similar a la del compuesto **9** empleado como catalizador homogéneo.
2. Se produce sangrado de especies de paladio catalíticamente activas tanto en DMF como en tolueno.
3. El contenido en paladio disminuye sustancialmente tras el tercer uso mientras que la actividad del catalizador se mantienen en los en los tres primeros usos.
4. El complejo se degrada con los reusos, desapareciendo en UV-Visible las bandas características del enlace Pd-ligando.
5. El sólido se ennegrece con los reusos, lo que podría indicar la formación de partículas de paladio.²⁰⁴
6. El TBAB es necesario para que la reacción se complete.

Los resultados anteriores demuestran que el complejo organometálico de paladio no es totalmente estable en las condiciones de reacción, sino que sufre un alto grado de degradación durante la reacción. Esto se demuestra por la desaparición de las bandas características del complejo en espectroscopía UV-Visible. El resultado de la degradación del complejo es la formación de nanopartículas de paladio. La formación de Pd(0) sería progresiva, de forma que podemos considerar al carbapaladaciclo anclado, además de cómo un catalizador de paladio altamente activo, como una fuente de nanopartículas de Pd(0) especialmente activas. Esto explica el progresivo ennegrecimiento del sólido. A medida que el catalizador sólido va siendo reusado, el complejo de paladio desaparece completamente y las partículas de Pd(0) evolucionan aumentando en tamaño, sufriendo aglomeración y perdiendo actividad catalítica y capacidad para promover la reacción en cloruros y luego bromuros de arilo. El sólido mesoporoso de gran área superficial actúa como un soporte de las partículas de Pd(0) formado. Todos los estudios actuales^{36,65,91,113,205-215} apuntan a que las partículas metálicas son catalíticamente más activas únicamente cuando su tamaño es nanoscópico. Las partículas de Pd(0) serían especies activas en reacciones de acoplamiento C-C, dependiendo en gran parte su actividad catalítica del grado de aglomeración del metal y tamaño de las partículas, siendo particularmente activas las partículas más pequeñas en el rango de los nanómetros.^{113,212,213,216} Más aún, la acción beneficiosa de las sales de amonio cuaternarias puede entenderse como derivada de su capacidad para formar y estabilizar nanopartículas coloidales metálicas,^{152,204,217},

especialmente de Pd.^{113,204} Merece comentarse que ya un trabajo²⁰³ anterior al año 2000 describía esta acción beneficiosa de los iones de amonio cuaternarios sobre las reacciones de acoplamiento sin saber realmente cuál era la causa.

Capítulo 8. Complejos orgánicos de paladio anclados sobre polímeros

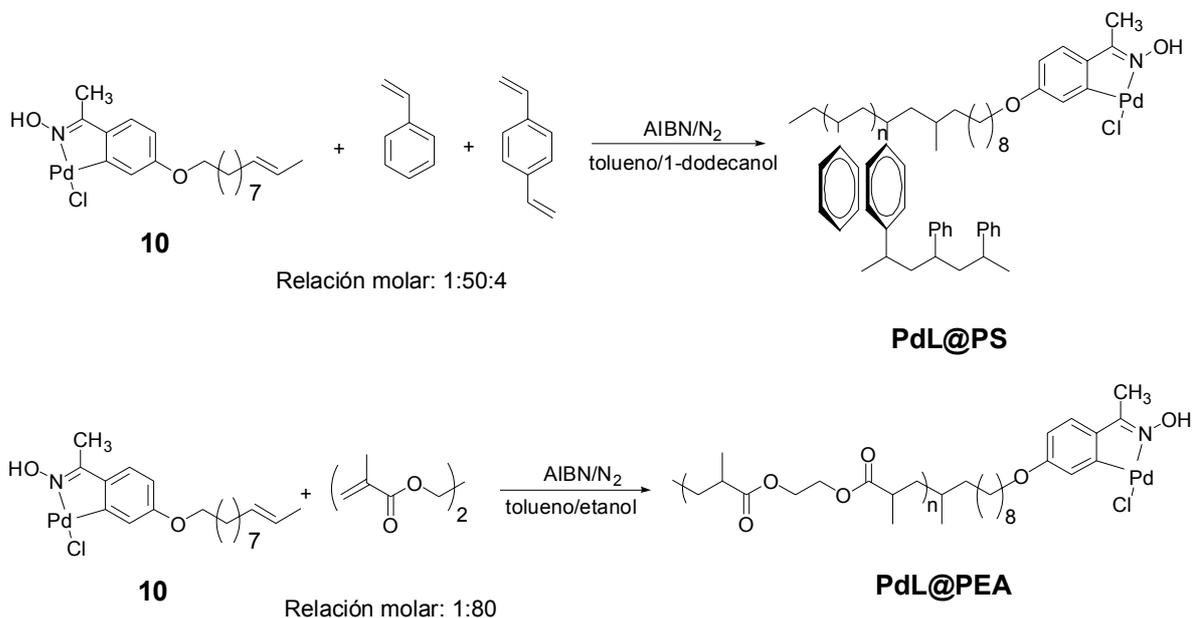
Como ya se mencionó en la *sección 1.3*, resinas insolubles de poliestireno tipo Merrifield han sido ampliamente utilizadas como soportes donde anclar covalentemente moléculas orgánicas para hacerlas reaccionar y posteriormente recuperar el producto de esta reacción mediante filtración. Esta metodología es conocida como *síntesis en fase sólida*. De manera análoga, especies con actividad catalítica se han anclado sobre polímeros insolubles con el propósito de ser recuperadas tras la reacción.^{58,59,218} En este capítulo se describe el procedimiento para anclar covalentemente el carbapaladaciclo **9** a dos polímeros insolubles. Se comparará la actividad catalítica de estos dos sólidos en agua y dioxano para la reacción de Suzuki con la obtenida para los catalizadores silíceos ya descritos en el *capítulo 6* donde se ancló covalentemente el mismo carbapaladaciclo. Se demostrará la influencia de la interacción soporte-disolvente en la actividad del catalizador soportado para la reacción de Suzuki, de forma que la afinidad del soporte por el medio determina directamente la actividad catalítica del carbapaladaciclo.

8.1. Preparación de polímeros insolubles por copolimerización de un compuesto organometálico de paladio con estireno-divinilbenceno y bismetil acrilato de etilenglicol.

Los ejemplos de compuestos de paladio soportados con actividad catalítica para reacciones de acoplamiento C-C son muy numerosos y variados en el caso de polímeros insolubles.^{58,60-62,188,192,219-225} En todos los trabajos publicados donde la especie catalítica es un complejo organometálico de paladio, se ancla covalentemente el ligando al polímero para que, posteriormente, este ligando polimérico se coordine al paladio, bien *in situ* durante la misma reacción, bien en una segunda etapa previa a la reacción catalítica.

En nuestro caso, por un motivo de economía sintética se volvió a utilizar el compuesto **10** derivado del carbapaladaciclo **9** catalíticamente activo para las reacciones de acoplamiento C-C,¹⁷⁵⁻¹⁸² que ya se ha anclado mediante una reacción radicalaria con grupos tiol –SH promovida por el iniciador AIBN⁶³ en sílice amorfa de alta superficie y en el material mesoporoso MCM-41. De esta forma, el complejo de paladio perfectamente caracterizado se incorpora evitándose posibles interferencias en la etapa de coordinación, que daría lugar a que el material tuviera presente paladio sin complejar. Conviene hacer notar que el enlace que une al ligando con el paladio en el

compuesto **10** es covalente, en lugar del enlace iónico más débil, que ha sido usado en otros precedentes.⁵⁸



Esquema 8.1. Procedimiento de síntesis para PdL@PS y PdL@PEA

Una reacción análoga a la anterior que conduce a poliestirenos funcionalizados con el catalizador de paladio, consiste en la dimerización de dobles enlaces promovida de nuevo vía radicales por AIBN entre el estireno y el compuesto **10**. Esta reacción es mucho más lenta que la anterior, pero permite la unión directa de dos dobles enlaces para formar un enlace sencillo C-C. Cuando la molécula presenta dos dobles enlaces terminales se produce la formación de un polímero entrecruzado. El grado de entrecruzamiento está relacionado con la insolubilidad del polímero y con la temperatura de transición y reblandecimiento. Si se introduce una cierta cantidad del carbapaladaciclo **10** junto a una mezcla de estireno y *p*-divinilbenceno se obtiene un polímero que contiene el compuesto **10** y que presenta un cierto grado de entrecruzamiento. En el esquema 8.1 se muestra la reacción de polimerización aplicada a los monómeros estireno-divinilbenceno, y bis-metacrilato de etilenglicol, lo que da lugar al carbapaladaciclo anclado bien en un copolímero poliestireno-divinilbenceno (PdL@PS), o bien en un polímero de bis-metacrilato de etilenglicol (PdL@PEA).

El uso de mezclas tolueno/octanol como disolvente de polimerización favorece el hinchamiento del polímero resultante,⁶³ lo que aumenta la porosidad y área

superficial de éste y, por tanto, habrá de facilitar la accesibilidad de los sustratos reaccionantes a los centros catalíticos. La adición de divinilbenceno en PdL@PS produce el entrecruzamiento del polímero, lo que aumenta su insolubilidad. Ambos polímeros PdL@PS y PdL@PEA son totalmente insolubles en los disolventes orgánicos más comunes. Los datos analíticos para ambos polímeros, junto a los obtenidos para las sílices de alta superficie, figuran en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Datos analíticos del carbapaladaciclo **10** anclado covalentemente sobre polímeros. Se incluyen los datos para las sílices de alta superficie que ya aparecen en la Tabla 6.1.

Catalizador	Análisis de combustión (mmolesxg ⁻¹)	Contenido en Pd (mmolesxg ⁻¹)
PdL@PS ^a	C 74 H 81 N 0.16	0.15
PdL@PEA	C 48 H 70 N 0.37	0.35
PdL@SiO ₂	C 5.97; N 0.29; S 0.8	0.27
PdL@MCM-41	C 8.14; N 0.41; S 0.77	0.41

^a aproximadamente 8% molar de *p*-divinilbenceno

Los datos analíticos sobre el contenido en N se correlacionan bien con el contenido en Pd de acuerdo con la fórmula molecular para el compuesto **10**, lo que permite estimar la cantidad de complejo anclado. Por otra parte, los espectros de reflectancia difusa UV-Visible (figura 8.1) y de IR (figura 8.2) de los polímeros PdL@PS y PdL@PEA son compatibles con los espectros del compuesto **10**, lo que parece apoyar que éste ha sobrevivido el proceso de polimerización.

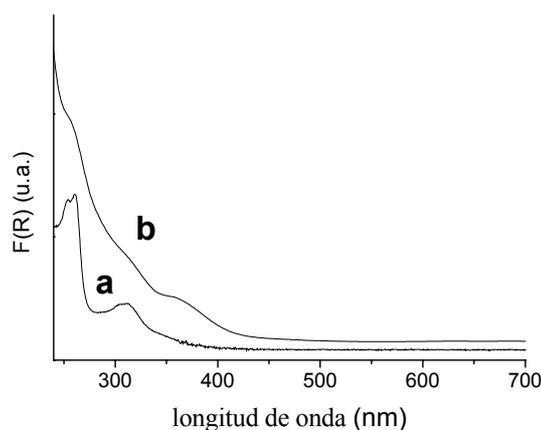


Figura 8.1. Espectros de UV-Visible del carbapaladaciclo **10** (a) y de reflectancia difusa UV-Visible (representada como la función Kubelka-Munk de la reflectancia, R) de PdL@PEA (b).

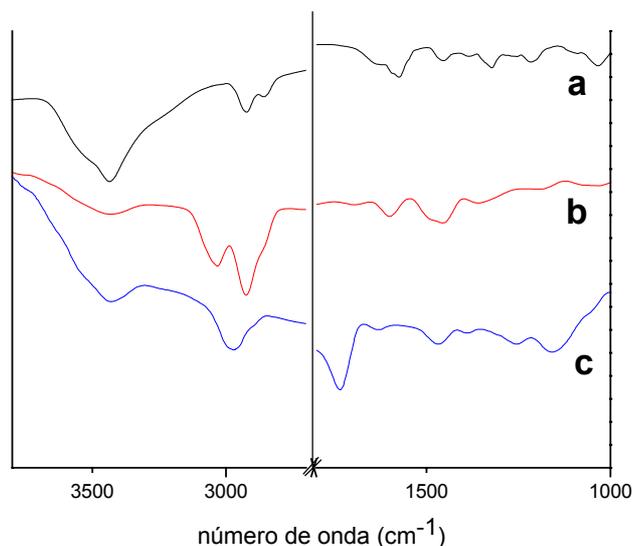


Figura 8.2. Espectros de IR del complejo carbapaladaciclo **10** (a) y de los polímeros PdL@PS (b) y PdL@PEA (c).

8.2. Actividad catalítica de los complejos insolubles PdL@PS y PdL@PEA para la reacción de Suzuki. Comparación con el complejo soportado sobre materiales silíceos.

La actividad del compuesto carbapaladaciclo **10** soportado sobre polímeros, PdL@PS y PdL@PEA para la reacción de Suzuki se determinó para el acoplamiento entre 4-cloroacetofenona y ácido fenilborónico en agua, usando carbonato potásico como base. Se comparó la actividad de estos materiales poliméricos para la misma reacción de los catalizadores ya estudiados en el capítulo anterior PdL@SiO₂ y PdL@MCM-41. Estos catalizadores soportados presentan una cantidad de especie catalítica similar en el rango 0.15-0.41 mmol·g⁻¹, lo que permite una comparación entre ellos. Los resultados se muestran en la tabla 8.2.

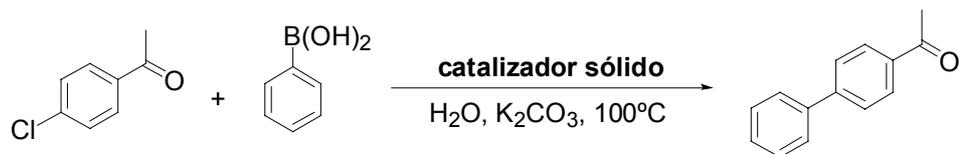


Tabla 8.2. Resultados para el acoplamiento de Suzuki entre la 4-cloroacetofenona (31 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles), usando K_2CO_3 como base (55.3 mg, 0.4 mmoles) en agua (5 ml) catalizado por el carbapaladaciclo **10** sobre distintos soportes (5% molar en Pd).

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión ^a (%)
PdL@SiO ₂	0.25	91
	2	>99
PdL@MCM-41	0.25	43
	2	94
PdL@PS	2	38
	13	76
PdL@PEA	2	18
	13	18

^a El único producto observado es el producto Suzuki 4-fenilacetofenona, acompañado de pequeñas cantidades de bifenilo procedente del autoacoplamiento del ácido fenilborónico.

De la tabla 8.2 se deduce que, en medio acuoso, el complejo **10** anclado sobre los materiales silíceos funciona mucho mejor. Curiosamente, al cambiar como disolvente el agua por 1,4-dioxano, los resultados fueron totalmente contrarios. La evolución de ambas reacciones en agua o en dioxano a la misma temperatura (100°C) se muestra en las figuras 8.3 y 8.4.

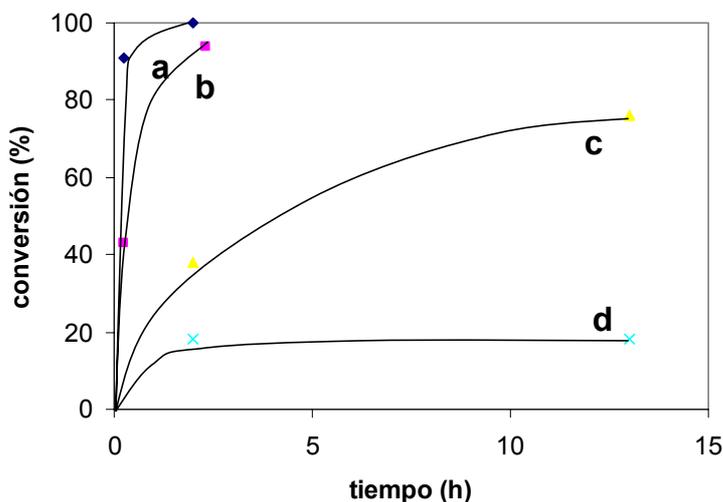


Figura 8.3. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Suzuki entre la *p*-cloroacetofenona (31 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles) usando K_2CO_3 como base (55.3 mg, 0.4 mmoles) y agua como disolvente (5 ml) a 100°C: en presencia de PdL@SiO₂ (a), PdL@SiMCM-41 (b) PdL@PS (c) y PdL@PEA (d) como catalizadores (5% molar en Pd).

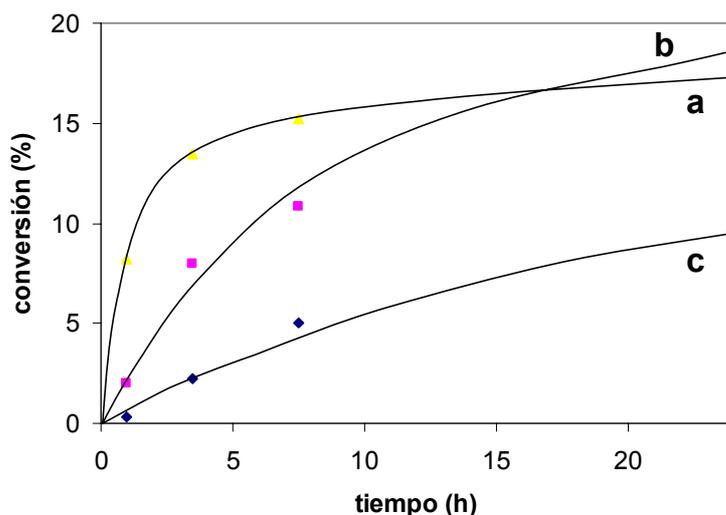


Figura 8.4. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Suzuki entre la *p*-cloroacetofenona (31 mg, 0.2 mmoles) y el ácido fenilborónico (36.6 mg, 0.3 mmoles) usando K_2CO_3 como base (55.3 mg, 0.4 mmoles) y 1,4-dioxano como disolvente (5 ml) a $100^\circ C$: en presencia de PdL@PEA (a), PdL@PS (b) y PdL@SiO₂ (c) como catalizadores (5% molar en Pd).

La menor actividad catalítica del carbapaladaciclo soportado en los polímeros *en agua* frente al carbapaladaciclo soportado los materiales silíceos de alta superficie se explica por la mayor hidrofiliidad de las sílices frente a los polímeros. En este medio polar, las cadenas del polímero apolares actuarían como una fase hidrófoba que engloba a la especie catalítica, evitando el buen contacto entre sustratos disueltos en agua y catalizador. En cambio, la hidrofilia unida a la alta superficie y porosidad de la sílice y la MCM-41 permiten el libre acceso del disolvente y los sustratos disueltos en él a los sitios catalíticos, rodeando al carbapaladaciclo y así mejorando la efectividad en la actividad catalítica del material.

Esta interpretación se ve apoyada por el hecho de que la actividad catalítica *en 1,4-dioxano* del carbapaladaciclo soportado en los polímeros sea mayor que la del carbapaladaciclo soportado en los materiales silíceos de alta superficie. Así, en este disolvente, la actividad catalítica del complejo organometálico descendió para todos los soportes, debido a la ya comentada (ver *sección 6.2*) influencia de la polaridad del medio en la actividad intrínseca del carbapaladaciclo,¹⁸⁰ de forma que un descenso de la polaridad (de la mayor polaridad el agua frente a la menor del dioxano) produce un descenso de la actividad catalítica en todos los catalizadores. Por otra parte, el paso de agua a dioxano como disolvente también produce un descenso en la solubilidad de la

base K_2CO_3 , otro factor que contribuye al descenso global de actividad catalítica. Pero estos dos factores no explican que el descenso de la actividad catalítica en los polímeros sea mínimo frente a los materiales silíceos, que reducen drásticamente su actividad. El catalizador más activo en dioxano es PdL@PEA, con una velocidad inicial tan sólo 0.5 veces menor en dioxano en agua, mientras que el más activo en agua PdL@SiO₂ reduce su velocidad inicial en dioxano 500 veces (0.002 veces menor en dioxano que en agua).

En conclusión, la hidrofiliidad/hidrofobicidad del soporte determina directamente la actividad catalítica del carbapaladaciclo en la reacción de Suzuki en función de su afinidad por el medio, siendo más favorable la sílice en medio acuoso y los soportes poliméricos en disolventes orgánicos.

Capítulo 9. Organosilicato periódico mesoporoso conteniendo un carbapaladaciclo insertado en la estructura como catalizador para la reacción de Suzuki en agua.

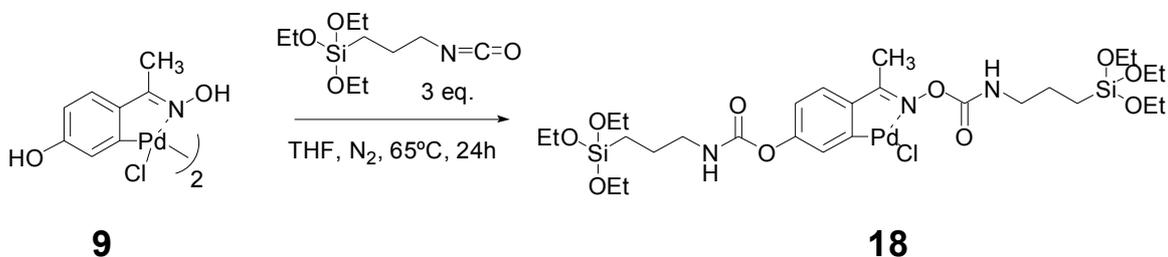
Los organosilicatos periódicos mesoporosos¹⁰³⁻¹⁰⁵ (Periodic Mesoporous Organosilicates, PMOs) son materiales sólidos de estructura idéntica al material mesoporoso MCM-41, con la particularidad que moléculas orgánicas con dos grupos alcoxisilano terminales se introducen en el gel de síntesis, de forma que polimerizan junto al precursor puramente silíceo tetraetil ortosilicato TEOS, incorporándose a la estructura de la red, como se mostró la figura 1.6. Siguiendo esta estrategia sintética, en este capítulo se describe la formación de un PMO donde el carbapaladaciclo **9** se introduce en la estructura del mesoporoso, de forma que se obtiene directamente por síntesis un sólido donde el complejo de paladio se encuentra anclado covalentemente. En la bibliografía se han descrito escasos ejemplos donde se aplican los PMOs como catalizadores.¹⁰⁹ En nuestro caso se sintetiza un derivado del carbapaladaciclo con dos grupos alcoxisilano terminales. Este material presenta actividad catalítica para la reacción de Suzuki entre bromuros de arilo y el ácido fenilborónico en agua. El catalizador sólido fue reusado hasta 6 veces sin pérdida en la cantidad de paladio. La influencia sobre la actividad catalítica de la concentración de complejo en el PMO y de la estructura del soporte silíceo, así como la posible degradación del complejo en la serie de reusos, también han sido estudiados.

9.1. Anclaje covalente del carbapaladaciclo en el PMO.

Las ventajas que presenta la preparación de un PMO conteniendo el complejo de paladio con respecto al ya comentado anclaje covalente post-síntesis sobre MCM-41 es la *síntesis en un único paso* del material así como una difusión de sustratos más favorable como consecuencia de que el complejo forma parte de la pared del silicato en lugar de ocupar los canales o conteniendo grupos funcionales colgando de las paredes del canal. Esta diferente geometría lo que se traduce, por lo general, en que los materiales organosilicatos periódicos mesoporosos presentan mayores áreas y volumen de poro que los análogos tipo MCM-41. La única desventaja radica en que una molécula anclada en la pared puede ser menos accesible al medio externo.

Como molécula precursora para la síntesis del mesoporoso PMO se partió del carbapaladaciclo **9**.¹⁷⁵⁻¹⁸² Considerando la estructura del carbapaladaciclo, una simple estrategia para la síntesis del precursor consiste en utilizar ambos grupos hidroxilos de

la molécula, fenólico y de la oxima, para introducir los grupos trietoxisililos terminales. Para ello se utiliza la reacción de condensación del grupo funcional isocianato con ambos grupos hidroxilos, a través del compuesto 3-isocianopropil trietoxisilano (esquema 9.1).



Esquema 9.1. Síntesis del carbapaladaciclo **18**

La formación del derivado sililado **18** puede ser seguida fácilmente por espectroscopía IR, ya que tanto el isocianato original como el carbamato final presentan bandas muy intensas y claramente separadas, a 2300 cm^{-1} para el isocianato y 1760 y 1730 cm^{-1} para el carbamato (Figura 9.2).

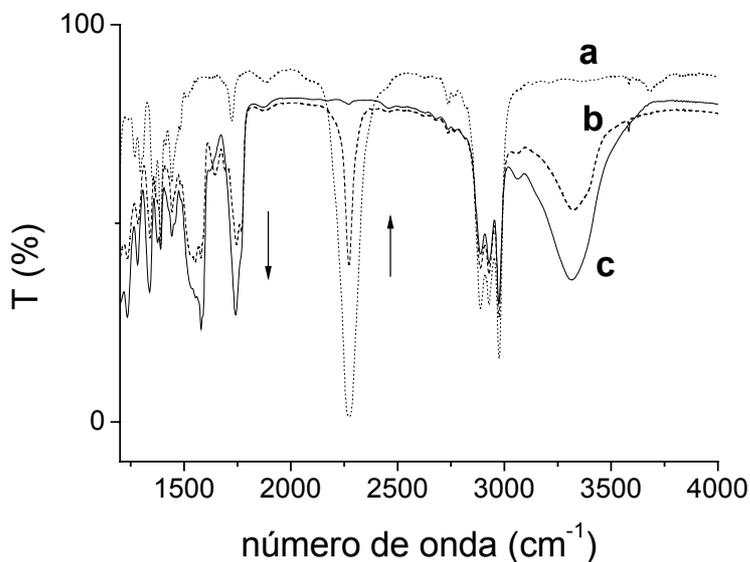


Figura 9.2. Espectros de IR para 3-isocianopropiltriethoxisilano (**a**, línea punteada), mezcla de reacción tras 24 h (**b**, línea rayada) y el carbapaladaciclo **18** precipitado en hexano (**c**, línea continua)

El bis-carbamato final **18** fue caracterizado por métodos analíticos y espectroscópicos. Los datos más significativos fueron:

- 1- La espectroscopía IR muestra la total ausencia del grupo isocianato y la presencia de carbamato como único grupo carbonílico presente en la molécula.
- 2- La espectroscopía UV-Visible muestra claramente las bandas de transferencia de carga Pd-anillo sobre 310 y 350 nm. El espectro concuerda con el del carbapaladaciclo **9** original (figura 9.3). El hecho de la presencia de la banda de transferencia metal-ligando junto a que la intensidad relativa con la banda del ligando (aproximadamente sobre 250 nm) se mantenga indica que el carbapaladaciclo básicamente permanece inalterado tras la derivatización.
- 3- Las señales de los tres H aromáticos entre 7.0 y 6.4 ppm en RMN-¹H, junto a otras señales originales del carbapaladaciclo **9**, aparecen con la misma forma en el derivado **18**. Además, se observan las señales de los -CH₂- y los grupos etoxi-, cuyas integrales concuerdan con la estructura propuesta para el derivado **18** asumiendo que ha ocurrido en alguna extensión la hidrólisis de un grupo etoxi. La coincidencia en los espectros de RMN-¹H- y ¹³C y UV-Visible entre los carbapaladaciclos **9** y **18** demuestran que el proceso de derivatización no ha modificado la parte catalítica de la molécula.
- 4- En EM (FAB), el M⁺ aparece entre $m/z=727$ y 719 como una serie de picos con una distribución isotópica coincidente con la del paladio,¹⁸⁵ de acuerdo con la masa y composición del precursor **18** (asumiendo la hidrólisis de un grupo etoxi). Más aún, otros conjuntos de picos similares se encuentran a $m/z=645$, 503 (pérdida de un grupo propildietoxisilano) y 423 dalton.

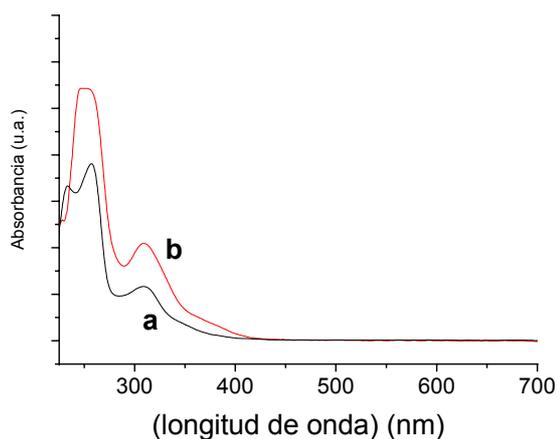
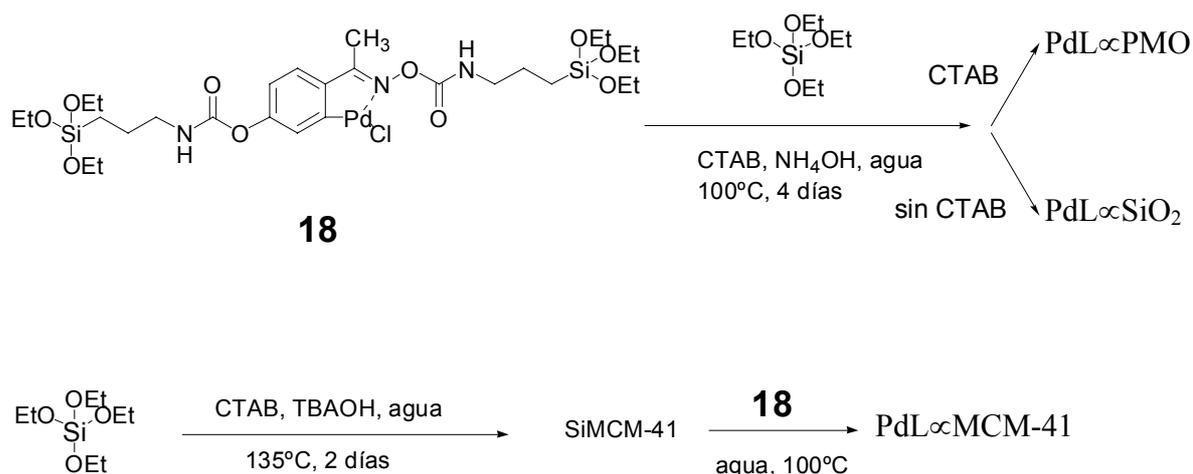


Figura 9.3. Espectros de transmisión UV-Visible para los carbapaladaciclo **9** (a) y **18** (b).

El carbapaladaciclo **18** se colocó en diferentes proporciones en el gel de síntesis junto al TEOS para la obtención por co-condensación de los organosilicatos periódicos mesoporosos que denotaremos por PdL ∞ PMOs. El procedimiento utilizado en su síntesis se muestra en el esquema 9.2. Tras la síntesis, el material contiene los canales llenos del agente director de estructura bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB), el cual fue eliminado por agitación del sólido a 40-60 °C en etanol/HCl y posterior extracción exhaustiva sólido-líquido Soxhlet usando n-heptano/etanol como disolvente.



Esquema 9.2. Anclaje del carbapaladaciclo **18**

Con la finalidad de comprobar si la localización del catalizador en la pared de los canales de materiales mesoporosos influye negativamente en su actividad catalítica, se sintetizaron dos sólidos más como se muestra en el esquema 9.2. Uno de ellos consiste del material SiMCM-41 calcinado (libre de surfactante CTAB) donde se ancla mediante un tratamiento post-síntesis el carbapaladaciclo **18**. El segundo sólido relacionado proviene de una síntesis en idénticas condiciones que el PdL ∞ PMO pero sin agente director de estructura CTAB, de manera que no se produce la formación de los canales y se obtiene una sílice amorfa donde el carbapaladaciclo estará integrado en el silicato.

El primero de los materiales lo denotaremos por PdL ∞ MCM-41 y servirá para comparar el efecto que provoca que el catalizador haya sido introducido durante o tras la síntesis del material mesoporoso. El segundo lo denotaremos por PdL ∞ SiO₂ y servirá para comprobar la influencia sobre la actividad catalítica de un ordenamiento poroso en el material. Los diferentes catalizadores sólidos preparados aparecen en la tabla 9.1.

Tabla 9.1. Datos analíticos y estructurales relevantes para los materiales conteniendo el carbapaladaciclo **18**.

Sólido	Área BET (m ² xg ⁻¹)	Volumen de microporo (cm ³ xg ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Análisis elemental (mmolesxg ⁻¹)	Análisis de Pd (mmolesxg ⁻¹)
PdL04 ∞ PMO	730	0.43	31.0	N: 0.03 C: 1.20	0.004
PdL08 ∞ PMO	849	0.56	28.8	N: 0.04 C: 3.53	0.008
PdL37 ∞ PMO	1034	0.71	32.3	N: 0.40 C: 2.46	0.037
PdL73 ∞ PMO	847	0.45	34.5	N: 0.57 C: 3.09	0.073
PdL88 ∞ PMO	1026	0.66	29.5	N: 1.13 C: 4.92	0.088
PdL ∞ MCM-41	716	0.47	29.8	N: 0.15 C: 1.30	0.014
PdL ∞ SiO ₂	156	0.02	-	N: 0.03 C: 0.20	0.011

La nomenclatura de cada catalizador incluye el % molar en Pd (mmolxg⁻¹x10³). La relación C/Pd y N/Pd es ligeramente mayor de la esperada para el compuesto **18**, lo cual podría ser debido a una incompleta extracción de los agentes de síntesis, pero en todo caso su cantidad es muy pequeña. Los datos de caracterización más relevantes fueron:

- 1- El espectro de reflectancia difusa UV-Visible muestra la banda de absorción del ligando junto a la más ancha banda de transferencia de carga Pd-anillo sobre 310

y 350 nm (Figura 9.4). El descenso de ambas al eliminar el agente director de estructura sugiere que no todo el precursor **18** añadido en el gel de síntesis se incorpora al mesoporo y, por tanto, el proceso de extracción es necesario para eliminar el complejo que no ha sufrido condensación con la estructura.

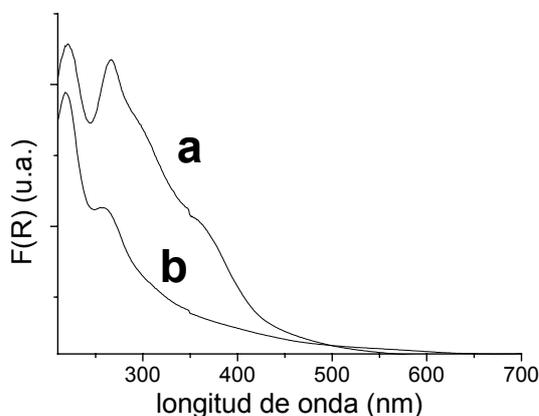


Figura 9.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible para PdL37 ∞ PMO antes (a) y después del proceso de extracción del agente director de estructura (b).

- 2- La difracción de rayos X de todos los PdL ∞ PMOs muestra claramente los picos característicos de las estructuras tipo MCM-41 a aproximadamente $2\theta=2^\circ$ (intenso), 3.6, 4.2 y 5.5 (menos intensos, correspondientes a los planos [1,1,0] y [2,0,0]). La estructura cristalina, tal como muestra la Figura 9.5, permanece inalterada tras el proceso de extracción del agente director de estructura.

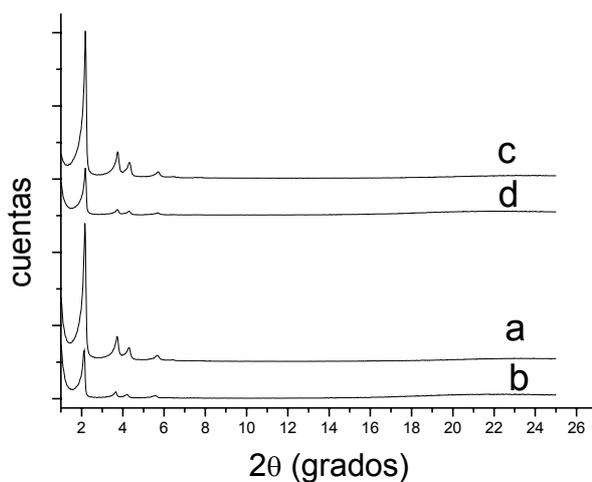


Figura 9.5. Difractogramas de rayos X de polvo para PdL08 ∞ PMO antes (a) y después del proceso de eliminado del surfactante (b) y para PdL88 ∞ PMO antes (c) y después del proceso de extracción del surfactante (d).

- 3- Medidas de adsorción isoterma de gas muestran áreas alrededor $850 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ y volúmenes de microporo cercanos a 0.5 mlxg^{-1} . El diámetro de poro se sitúa en 30 \AA , el típico para estos materiales tipo MCM-41. Como se observa en la tabla 9.1, los parámetros para el material PdL∞MCM-41, donde el anclaje se realizó post-síntesis, son similares a los de los PdL∞PMOs excepto un ligero descenso en el área superficial (de áreas entre $1000\text{-}800 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ a $715 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$). El material PdL∞SiO₂ presenta un área superficial mucho menor ($155 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$).
- 4- Imágenes por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de PdL88∞PMO (Figura 9.6) muestran claramente la estructura de los canales en paralelo (foto izquierda) así como la abertura de los poros de entrada al canal en disposición hexagonal (foto derecha).

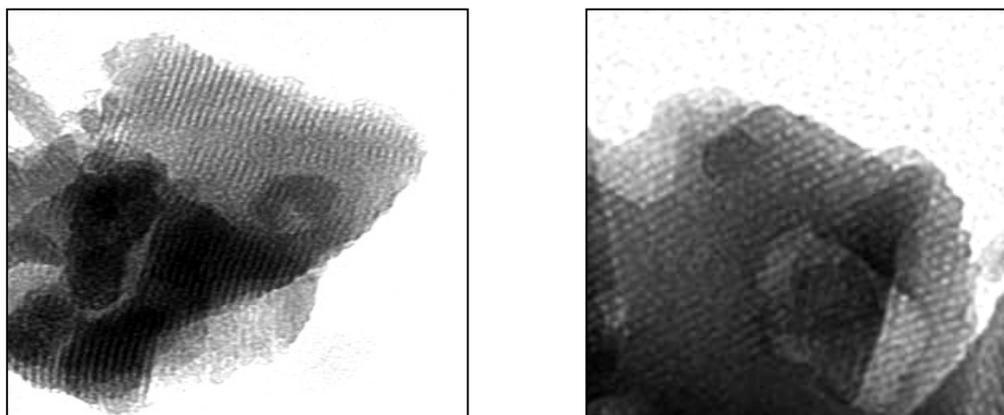


Figura 9.6. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para PdL88∞PMO.

9.2. Actividad del carbapaladaciclo soportado PdL∞PMO para la reacción de Suzuki en agua. Comparación con PdL∞MCM-41 y PdL∞SiO₂.

La serie de catalizadores preparados fue empleada para la reacción entre el ácido 4-bromobenzoico y el ácido fenilborónico en agua, usando como base K₂CO₃. Todos los sólidos mostraron una alta actividad y selectividad, siendo el producto 4-carboxi-bifenilo proveniente del acoplamiento de Suzuki el único producto encontrado (Tabla 9.3). Productos de desbromación o el bifenilo procedente del autoacoplamiento no fueron observados en cantidades apreciables.

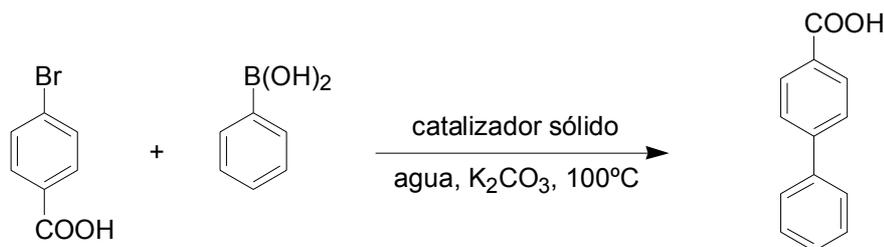


Tabla 9.3. Datos cinéticos de actividad a las 6 h para la reacción de Suzuki entre los ácidos 4-bromobenzoico (804 mg, 4 mmol) y fenilborónico (732 mg, 6 mmol), usando carbonato potásico como base (2.208 g, 16 mmol) en agua (100 ml) a 100°C en presencia del correspondiente catalizador sólido (0.005 % molar en Pd).

Catalizador	Análisis de Pd (mmolesxg ⁻¹)	Rendimiento final (%)	Velocidad inicial (%xh ⁻¹)	TOF [mmoles productox(mmoles Pd ^x h) ⁻¹]
PdL04∞PMO	0.004	60	54	10843
PdL08∞PMO	0.008	86	175	34979
PdL88∞PMO	0.088	84	85	17009
PdL∞MCM-41	0.014	88	182	36314
PdL∞SiO ₂	0.011	84	64	12900

La comparación de la actividad catalítica se basó en la medida del número de moléculas de producto obtenidas para cada centro catalítico por unidad de tiempo (TOF), obtenido a partir de la velocidad inicial en el estudio cinético de cada catalizador. Al ser la reacción en agua, se usó la cromatografía líquida de alta presión con detector UV para seguir la evolución de la reacción. Todas las reacciones se llevaron a cabo con la misma relación sustrato/Pd, lo que implicó añadir cantidades de catalizador diferentes en función de sus datos de contenido en paladio. Tanto de los valores de TOF en la tabla 9.3 como de la figura 9.7 se deduce que la *cantidad de carbapaladaciclo en el PMO* juega un papel fundamental en la actividad del catalizador, siendo el más activo el material con carga intermedia PdL08∞PMO.

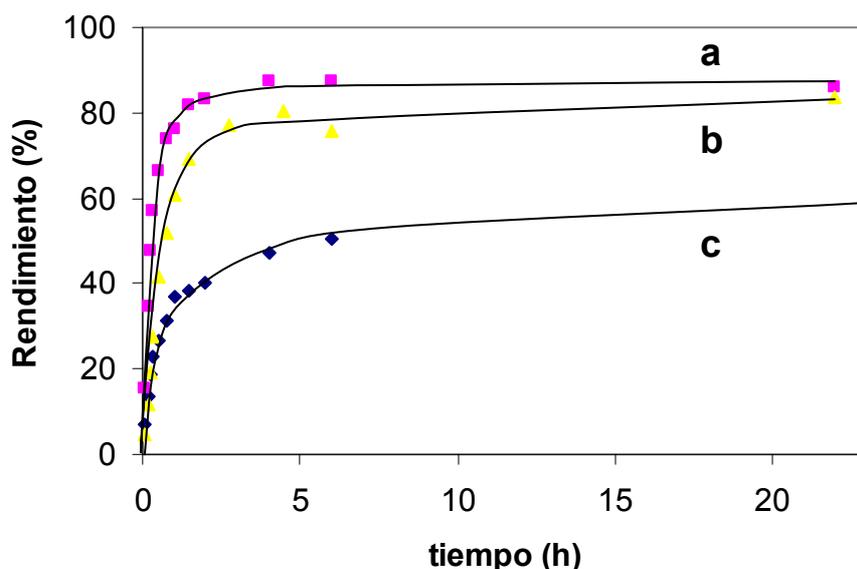


Figura 9.7. Reacción de Suzuki entre ácido 4-bromobenzoico (804 mg, 4 mmol), ácido fenilborónico (732 mg, 6 mmol) y K_2CO_3 (2.208 g, 16 mmol) en agua (100 ml) a $100^\circ C$ en presencia de PdL08 ∞ PMO (a), PdL88 ∞ PMO (b) y PdL04 ∞ PMO (c) como catalizadores (0.005% molar en Pd).

Cargas menores o mayores producen un descenso en el TOF. En el caso de una mayor carga es consecuencia de una peor accesibilidad para los reactantes a todos los centros de paladio. En el caso de menor carga el descenso en el TOF se explicaría porque el paladio introducido no correspondería realmente al carbapaladaciclo, sino más probablemente a especies que derivan de la descomposición de éste y que presentan una menor actividad inicial. Así, el contenido óptimo de paladio es aquél que asegure la presencia de carbapaladaciclo pero donde no se produzca impedimento a la difusión.

La *estructura del soporte* también influye en la actividad del catalizador. Esto se demuestra comparando los valores de TOF para el PMO con el carbapaladaciclo insertado en la estructura (PdL08 ∞ PMO), con el carbapaladaciclo anclado covalentemente post-síntesis a la misma estructura tipo MCM-41 (PdL ∞ MCM-41) y con el carbapaladaciclo insertado en la estructura de una sílice amorfa de alta superficie, donde no existe una porosidad ordenada (PdL ∞ SiO₂). Los tres sólidos presentan una carga de paladio similar (0.008-0.014 mmolxg⁻¹), lo que iguala el posible efecto de la dispersión del carbapaladaciclo en el material. Como se deduce de la tabla 9.3, la velocidad inicial para PdL08 ∞ PMO y PdL ∞ MCM-41 son muy similares, pero la

velocidad inicial para el soporte de menos área que no posee estructura porosa ordenada PdL∞SiO₂ es bastante menor. En la figura 9.8 se observa claramente el descenso en la velocidad inicial para PdL∞SiO₂ con respecto a los materiales mesoporosos ordenados, aunque la conversión final es alta para los tres sólidos.

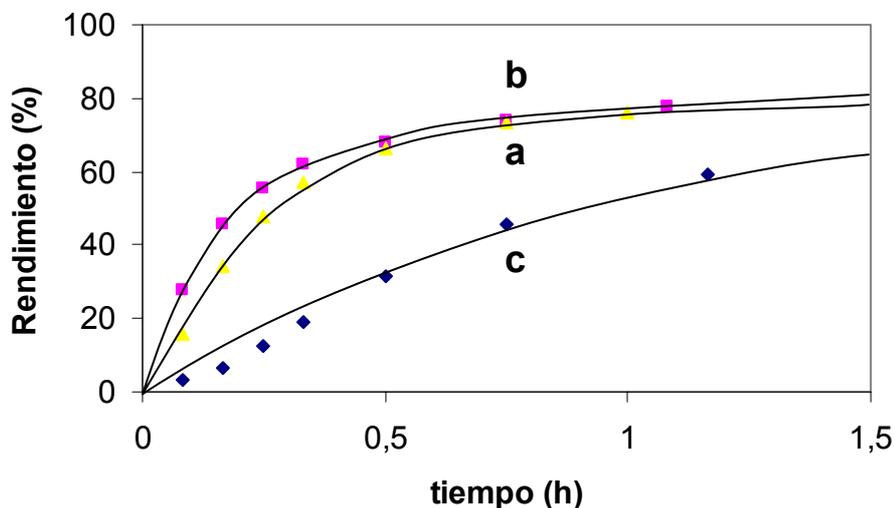
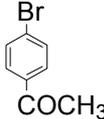
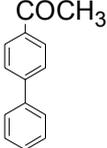
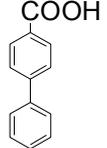
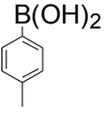
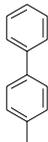
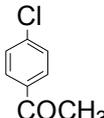
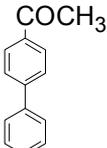
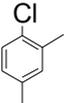
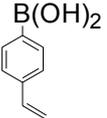
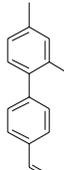
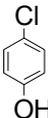


Figura 9.8. Reacción de Suzuki entre ácido 4-bromobenzoico (804 mg, 4 mmol), ácido fenilborónico (732 mg, 6 mmol) y K₂CO₃ (2.208 g, 16 mmol) en agua (100 ml) a 100°C en presencia de PdL08∞PMO (a, 25.0 mg), PdL∞MCM-41 (b, 14.3 mg) y PdL∞SiO₂ (c, 18.2 mg) como catalizadores (0.005% molar en Pd).

El catalizador sólido PdL37∞PMO, el cual presenta un balance adecuado entre la velocidad inicial (actividad intrínseca del catalizador) y el tiempo más corto posible para alcanzar una conversión alta, fue el elegido para estudiar otros sustratos en la reacción de Suzuki en agua y la reusabilidad del catalizador. En la tabla 9.4 se presentan los resultados para el acoplamiento de varios bromo- y clorobencenos con distintos derivados borónicos en agua, usando K₂CO₃ como base. Las conversiones y selectividades para bromuros de arilo fueron totales, pero el catalizador fue inactivo en el acoplamiento de cloruros, lo cual, dada la menor reactividad de estos últimos, es lógico.

Tabla 9.4. Resultados para la reacción de Suzuki entre bromo- o clorobencenos (0.1 mmol) con derivados borónicos (0.15 mmol) disueltos en agua (2.5 ml), usando K_2CO_3 (0.2 mmol) como base, en presencia de PdL37 α PMO (274 mg, 10% molar en Pd) a 100°C durante 24 h.

Haluro	Borónico	Producto	Rendimiento (%)
			>99
			>99
			>99
			12
			-
			5

9.3. Reusabilidad del carbapaladaciclo soportado PdL ∞ PMO para la reacción de Suzuki en agua.

El sólido mesoporoso PdL37 ∞ PMO también se usó para determinar la reutilización del catalizador para la reacción de Suzuki entre la 4-bromoacetofenona y el ácido fenilborónico en agua, usando como base K₂CO₃ (tabla 9.5). El catalizador se recupera de la mezcla de reacción por filtración y se lava con etanol y éter.

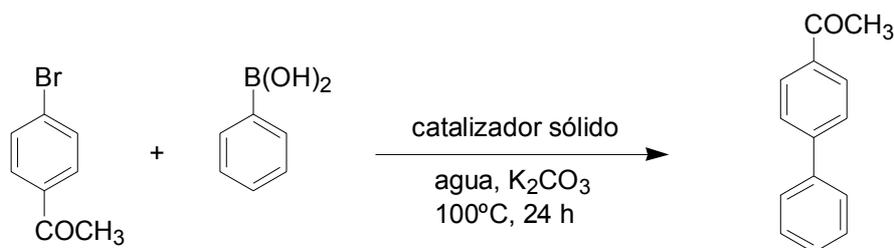


Tabla 9.5. Reusabilidad de PdL37 ∞ PMO para la reacción de Suzuki entre 4-bromoacetofenona (20.1 mg, 0.1 mmol), ácido fenilborónico (18.3 mg, 0.15 mmol) y K₂CO₃ (27.6 mg, 0.2 mmol) en agua (2.5 ml) a 100°C en presencia de PdL37 ∞ PMO (137 mg, 5% molar en Pd).

Uso	Conversión (%) ^a	Pérdida de Pd (%) ^b
1	92 (1)	<0.2
2	95 (0.2)	“
3	80 (-)	“
4	88 (-)	“
5	73 (-)	“
6	68 (-)	“

^a Entre paréntesis se indica el porcentaje de autoacoplamiento de la 4-bromoacetofenona (incluido en la conversión total cuando se observó) ^b pérdida en Pd del catalizador sólido recuperado respecto al inicial. El contenido en Pd del catalizador inicial es 0.037 mmol \times g⁻¹.

La conversión final de la reacción desciende lenta pero progresivamente, aunque no se observa descenso alguno en la cantidad de paladio en el sólido recuperado tal como muestra el análisis de Pd por espectrofotometría de absorbancia atómica [límite de detección: 3 \times 10⁻⁵ (mmoles Pd) \times (g de sólido)⁻¹] tras cada experimento. El espectro de reflectancia difusa UV-Visible del catalizador sólido recuperado muestra una descomposición del carbapaladaciclo, siendo indetectable su presencia tras el segundo uso. Estos dos datos experimentales sugieren la transformación del carbapaladaciclo en partículas de Pd(0).

La difracción de rayos X del material PdL37∞PMO tras 6 usos no mostró ningún pico del espectro característico del mesoporoso. Así mismo, la medida del área BET del material PdL37∞PMO usado 6 veces dió un valor de 213 m²xg⁻¹, frente a los 1033 m²xg⁻¹ originales. Estos dos datos experimentales indican claramente que la estructura del organosilicato periódico mesoporoso ha colapsado en los reusos en agua básica a 100°C.

9.4. Estudio del sangrado de paladio de PdL∞PMO para la reacción de Suzuki en agua.

Como en el caso de PdL@SiO₂ (sección 6.3), el estudio de la posible migración de metal a la disolución se llevó a cabo por tres métodos: medida del metal remanente en el sólido, filtración del catalizador a una conversión media y “test de las tres fases”.

La *medida de la cantidad de metal remanente* ya se llevó a cabo en el estudio de reusabilidad (ver tabla 9.5 más arriba) y no se observó pérdida alguna de paladio en el sólido.

El *método de filtración del catalizador en caliente* se llevó a cabo para la reacción entre los ácidos 4-bromobenzoico y fenilborónico en agua, usando como base K₂CO₃. El catalizador empleado fue PdL08∞PMO, que presenta el valor de TOF más alto entre todos los PdL∞PMOs sintetizados. Como se muestra en la figura 9.9, la reacción sigue avanzando tras la eliminación del catalizador sólido de la mezcla de reacción, lo que significa que parte de la actividad catalítica proviene de especies presentes en disolución.

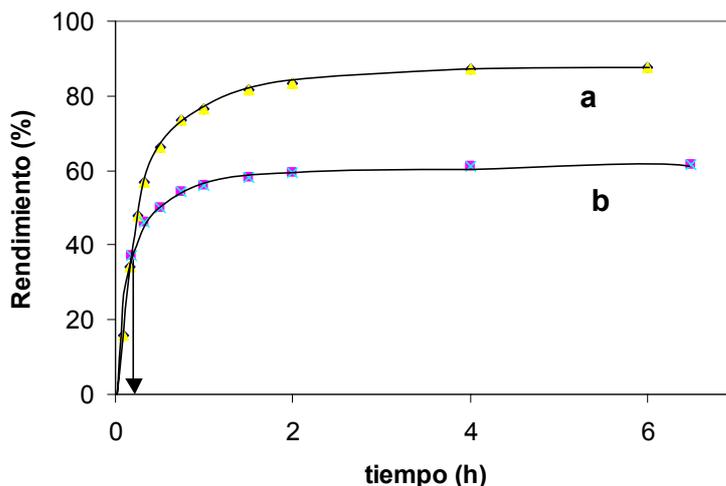


Figura 9.9. Reacción de Suzuki entre los ácidos 4-bromobenzoico (804 mg, 4 mmol) y fenilborónico (732 mg, 6 mmol), empleando K_2CO_3 como base (2.208 g, 16 mmol) y agua como disolvente (100 ml) a $100^\circ C$ en presencia de $PdL08\infty PMO$ (**a**, 25.0 mg) y una reacción idéntica donde el catalizador sólido se eliminó mediante filtración a $100^\circ C$ al tiempo y conversión señalados por la flecha (**b**)

El hecho de que la reacción avance tras la filtración junto a que se mantenga la cantidad de paladio en el sólido sugiere que un mecanismo conocido como de tipo “boomerang” está operando. Para corroborarlo se utilizó el test de las tres fases^{196,197} (ver sección 6.3, esquema 6.7), utilizando la sílice $BrPhCONH@SiO_2$ (ver síntesis en esquema 6.5), donde el compuesto anclado es el correspondiente derivado bromado para el cual los materiales $PdL\infty PMOs$ son muy activos.

El resultado del test de las tres fases utilizando el catalizador sólido $PdL37\infty PMO$ dió como productos **13** (80%) y **14** (20%), procedentes del acoplamiento con fenilborónico y de la desbromación respectivamente, mientras que el producto procedente de la especie original anclada **11b** no fue detectado.

Los resultados obtenidos por los tres métodos de análisis del posible sangrado dejan claro que especies metálicas migran en el curso de la reacción desde el sólido mesoporoso y pasan a actuar en disolución, redepositándose sobre el sólido al final de la reacción. La desaparición de la banda Pd-ligando en reflectancia difusa UV-Vis junto al progresivo ennegrecimiento del sólido en los sucesivos reusos denotan la formación de partículas de $Pd(0)$ que actuarán en disolución, redepositándose en el enfriamiento al final de la reacción. El progresivo descenso de la actividad del catalizador con los reusos vendrá dado por el aumento en el tamaño de partícula de este Pd metálico,

debido a la aglomeración de las partículas más pequeñas en la superficie del mesoporoso.

Los resultados de este estudio se resumen en las siguientes conclusiones:

- 1- El carbapaladaciclo **9** anclado en PMOs presenta actividad catalítica para la reacción de Suzuki entre bromuros de arilo y el ácido fenilborónico en agua.
- 2- El catalizador es reusable para el acoplamiento de Suzuki entre la p-bromoacetofenona y el ácido fenilborónico en agua.
- 3- El catalizador sólido no es estable en las condiciones de reacción. El paladio migra del mesoporoso en el curso de la reacción y pasa a actuar en disolución, redepositándose al final de la reacción. Así mismo, la estructura mesoporosa colapsa y conduce a la formación de una sílice amorfa de alta superficie donde las partículas de Pd(0) se encuentran más o menos dispersas.

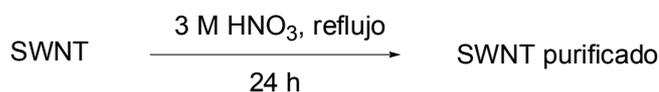
Capítulo 10. Nanopartículas de Paladio soportadas sobre nanotubos de carbono de pared única.

La amplia utilización desde hace muchos años de carbón activo como soporte de metales nobles en reacciones catalíticas^{23,26,27,38,100-102} sugiere la posibilidad de que los *nanotubos de carbono*⁶⁹ también presenten un buen comportamiento como soporte de especies catalíticas metálicas, debido a su insolubilidad, estructura y elevada área superficial.^{83,91,98,226-228} En este capítulo se muestra la deposición de paladio metálico sobre nanotubos de carbono de pared única. Aprovechando la capacidad reductora de los nanotubos hacia los metales nobles,²²⁹ la deposición en forma de nanopartículas de paladio (0) a partir de compuestos de paladio (II). Este material sólido presenta actividad catalítica para la reacción de Heck. La comparación de la actividad catalítica de partículas de paladio metálico sobre nanotubos con respecto a Pd/C comerciales muestra la mayor actividad de los primeros, lo que se explica en base a la mayor actividad catalítica del paladio en reacciones de acoplamiento C-C a menor tamaño nanoscópico de las partículas.

10.1. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono son cilindros de diámetro y longitud variables, siendo común medidas en torno a 1.3 nm de diámetro y 100 nm de largo. La estructura química periódica de los nanotubos de carbono está formada por anillos de benceno condensados, similar a la del grafito. Cuando este cilindro no contiene otros en su interior ni está conteniendo a otros se denomina nanotubo *de pared única* (Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT), pero cuando existen varios cilindros concéntricos alrededor de la primera capa tenemos los nanotubos *de pared múltiple* (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT). La espectroscopía Raman diferencia fácilmente ambos tipos, ya que los nanotubos de pared única presentan una banda de la estructura de tubo en su conjunto proveniente de la vibración radialmente a su eje (vibración de respiración o “breathing”) característica, sobre 190 cm^{-1} . Esta banda no aparece en el caso de los nanotubos de pared múltiple. Otra técnica que diferencia ambos tipos de nanotubos es, obviamente, la observación directa de su estructura mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), la cual tiene una capacidad de resolución inferior a 1 nm, menos del diámetro de un SWNT. Como se mencionó en la *sección 1.4*, una de las formas más habituales de síntesis de SWNT parte de un compuesto orgánico que se

piroliza en presencia de un catalizador conteniendo un metal de transición (Fe, Ir,...) a altas temperaturas. El nanotubo contiene restos de los materiales de partida y catalizadores, por lo que se hace necesario un tratamiento para eliminar estos residuos.⁸³ El esquema 10.1 muestra la técnica de purificación habitual de nanotubos en medio ácido.



Esquema 4.1. Purificación del nanotubo

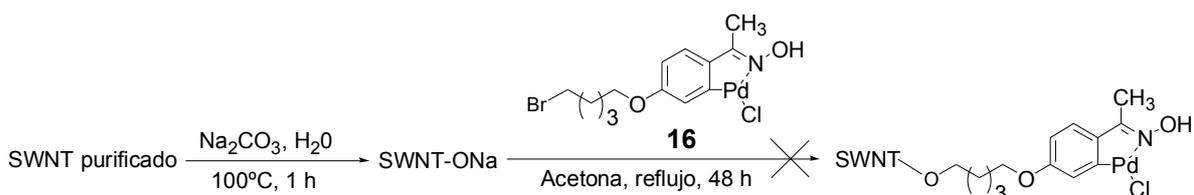
La ausencia de partículas de metal es fácilmente comprobada mediante un análisis termogravimétrico de la muestra, el cual debe mostrar que todo el material se quema. Además, el análisis elemental debe mostrar que la cantidad de C es >80% (el resto procede del agua adsorbida y grupos funcionales conteniendo oxígeno).

Los nanotubos presentan un área superficial elevada, y, a través de los grupos funcionales –COOH que se forman en la pared del nanotubo durante su purificación en medio ácido fuertemente oxidante, se pueden anclar covalentemente moléculas orgánicas. En nuestro estudio utilizaremos los nanotubos de pared única SWNTs, los cuáles presentan un mayor interés desde el punto de vista teórico y aplicado que los de pared múltiple, y compararemos su actividad catalítica con catalizadores comerciales muy habituales basados en carbón activo.

10.2. El nanotubo como agente reductor: generación espontánea de nanopartículas de paladio sobre la superficie del nanotubo a partir del carbapaladaciclo.

El nanotubo de pared única (SWNT) purificado fue caracterizado por análisis termogravimétrico, espectroscopía Raman y TEM. El análisis termogravimétrico mostró que todo el material se consume en la combustión. El espectro Raman mostró la banda característica a 190 cm^{-1} , junto a las otras dos bandas entre 1500 y 1700 cm^{-1} que coincide con picos descritos en los espectros de Raman de la literatura para SWNTs. En TEM se observan claramente los SWNT formando aglomerados. Estos SWNT purificados, aparte de los grupos carboxílicos, presentan grupos hidroxilo en su superficie. Estos grupos, diferentes de los grupos carboxilos, serán en su mayoría de

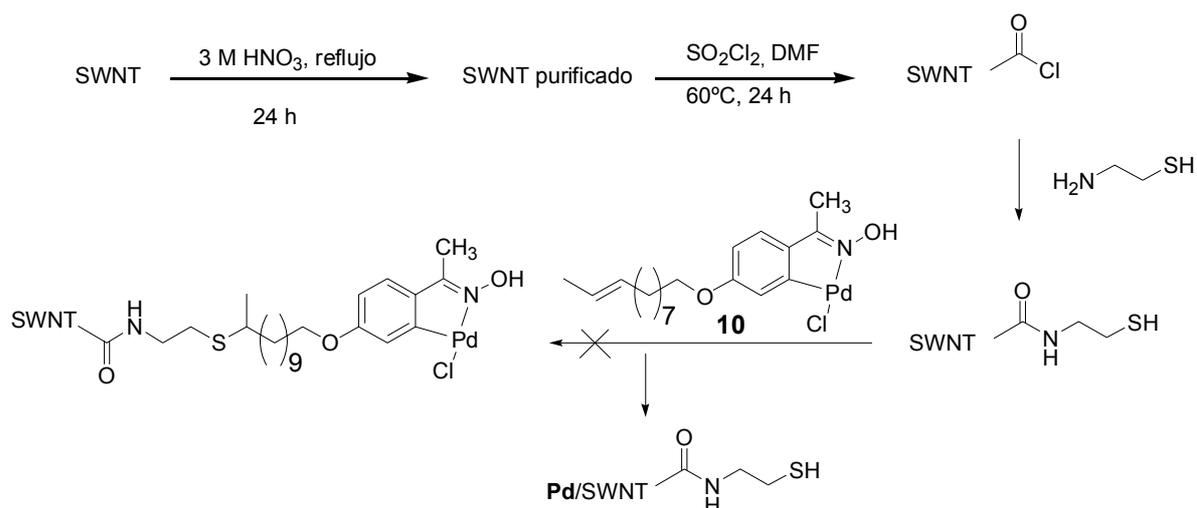
naturaleza fenólica, por lo que serían fácilmente desprotonables y activos como nucleófilos en reacciones de sustitución nucleofílica. Por tanto, se intentó la incorporación directa mediante sustitución nucleofílica del carbapaladaciclo **16**, lo cual supondría la incorporación en el nanotubo de pared única de una especie catalítica altamente activa para las reacciones de acoplamiento C-C. El proceso se describe en el esquema 10.2.



Esquema 10.2. Posible incorporación del carbapaladaciclo al nanotubo a través de los grupos hidroxilo presentes en la superficie del nanotubo.

El análisis por espectroscopía IR del nanotubo obtenido tras la reacción con **16** reveló la incorporación del ligando en pequeñas cantidades. Estas cantidades no fueron suficientes para que el ligando fuese detectable por espectroscopía UV-Visible o por técnicas analíticas. En contraste, las técnicas analíticas revelaron la presencia de una cantidad considerable de paladio en el material SWNT recuperado. Pruebas de reactividad para la reacción de Heck entre bromobenceno y estireno dieron una actividad catalítica muy por debajo de los esperados para el carbapaladaciclo.

La presencia de grupos carboxílicos preferentemente situados en las aberturas del nanotubo nos llevó a explorar el uso del carbapaladaciclo **10** para incorporar en las aberturas del nanotubo este complejo organometálico, tras la previa funcionalización del nanotubo.⁹⁷ La funcionalización del nanotubo consiste en la transformación de los ácidos carboxílicos en cloruros de ácido por reacción con cloruro de tionilo. Seguidamente, se introducirían cadenas unidas covalentemente al SWNT terminadas en -SH utilizando el compuesto 2-amino-etanotiol. Este grupo, a través de la reacción radicalaria promovida por AIBN, se añadiría al doble enlace del derivado **10** con lo que se incorporaría el carbapaladaciclo al SWNT. La adición radicalaria de grupos -SH a dobles enlaces terminales es uno de los procedimientos más suaves y selectivos para crear un enlace covalente con altos rendimientos (esquema 10.3).



Esquema 10.3. Procedimiento seguido para la incorporación del carbapaladaciclo al nanotubo a través de los grupos carboxilo presentes en las aberturas de poro del nanotubo. Este procedimiento conduce a la aparición de partículas de paladio (0) sobre el SWNT.

De nuevo la caracterización analítica y espectroscópica del material resultante de la reacción el SWNT funcionalizado con el complejo **10** fue confusa, con la detección de cantidades importantes de paladio en el material final. La actividad catalítica del nanotubo obtenido para la reacción de Heck entre bromobenceno y estireno fue baja y similar a la obtenida para el nanotubo donde se intentó incorporar directamente el carbapaladaciclo **16**. En ambos casos parece que la explicación más razonable es que el complejo de paladio se destruye al ponerlo en contacto con el SWNT o sus derivados.

La descomposición del complejo carbapaladaciclo ocurre posiblemente por reducción del paladio. Esta hipótesis estaría apoyada por la aparición de cantidades importantes del metal en el material final. En la bibliografía existen precedentes sobre la capacidad del nanotubo para reducir metales nobles sobre su superficie.²²⁹ Así, se midió por voltametría cíclica el potencial de reducción del carbapaladaciclo original **9** en THF, obteniéndose un valor de 0.509 V frente al electrodo patrón de hidrógeno. Este potencial hace que el nanotubo sea lo suficientemente reductor como para efectuar la reducción espontánea del compuesto de paladio a paladio metálico. Para confirmar esta reducción se siguió por espectroscopía UV-Visible la disminución del carbapaladaciclo **9** en una disolución de THF a 65°C en presencia de SWNTs purificados, observándose un descenso de la banda típica de transferencia Pd-ligando sobre 310 nm, al mismo tiempo que la formación de Pd metálico sobre el nanotubo (figura 10.1).

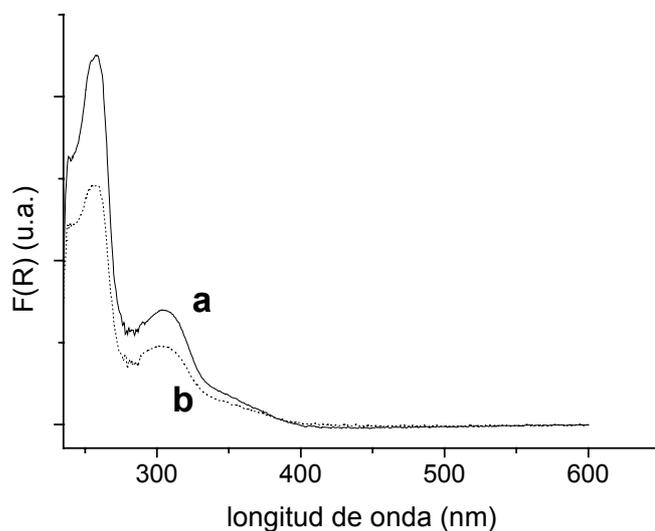
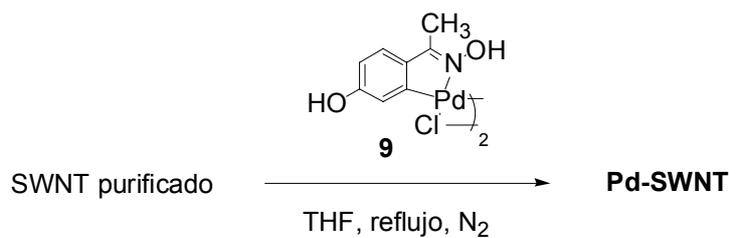
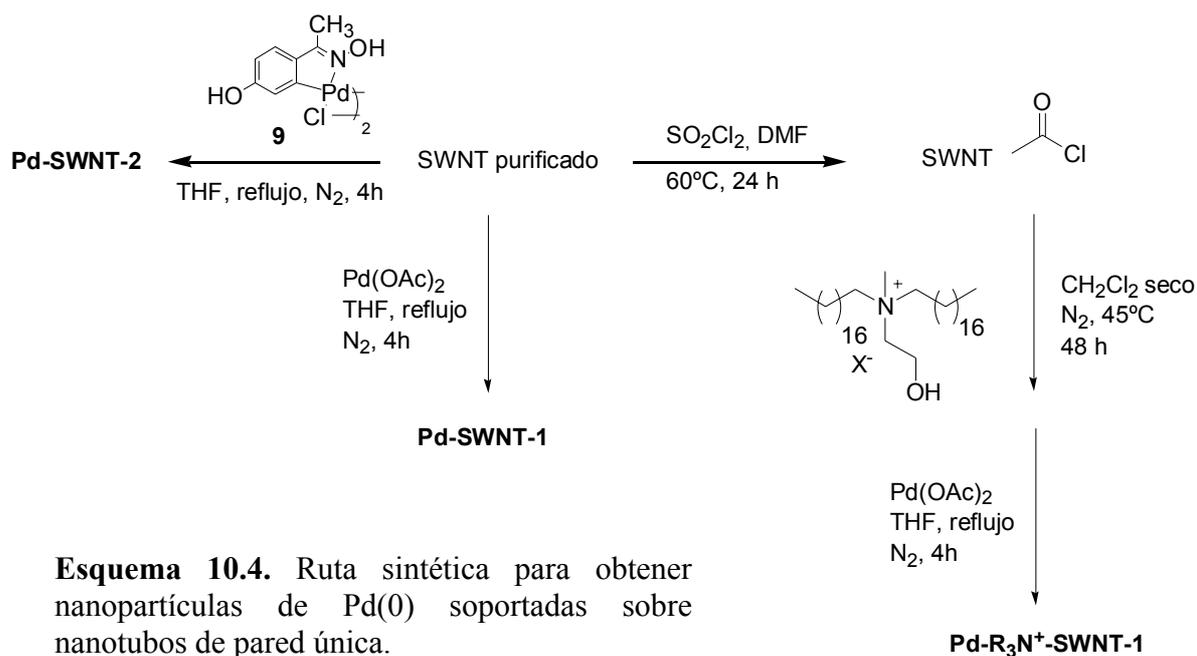


Figura 10.1. Espectros de UV-Visible del carbapaladacyclo **9** en THF en presencia de SWNT purificado a $t=0$ (**a**) y $t=24$ h (**b**)

Las partículas de Pd(0) son consideradas por muchos autores especies activas en las reacciones de acoplamiento C-C.^{62,207,212} Así, algunos complejos de paladio actúan como precursores de nanopartículas de paladio metálico, que son en realidad las especies catalíticamente activas. Estos estudios indican que la actividad catalítica de las partículas de paladio es función del tamaño de partícula, siendo la actividad catalítica mayor a menor tamaño de partícula. Un tamaño de partícula menor en el rango de nanómetros determina, por un lado, que la mayoría de los átomos metálicos estén en posiciones externas disponibles para entrar en contacto con los reactivos. Por otro lado, estos átomos metálicos externos no tienen las valencias satisfechas y pueden presentar estados de oxidación diferentes del de los átomos interiores. Es obvio que las partículas de tamaño superior encierran la mayor parte de sus átomos en el interior, de manera que están desactivados para una posible catálisis.⁸³ Este hecho explicaría la pérdida de

actividad de los catalizadores conforme se aglomeran las partículas de Pd(0) en agregados de mayor tamaño que la especie de paladio original.

Las *nanopartículas* son partículas de metal con diámetro dentro del rango del nm (1-10 nm). El principal problema de las nanopartículas es su estabilidad y su tendencia a unirse y formar aglomerados de mayor tamaño. Se han descrito diversos métodos para la estabilización de nanopartículas de paladio y otros metales.²⁰⁴ Uno de ellos consiste en la utilización de sales de amonio cuaternarias,^{113,210,217,230,231} las cuales se coordinan con las partículas de paladio y mantienen separadas las nanopartículas formadas debido a la repulsión electrostática. Las sales de amonio cuaternarias a una relación atómica Pd:N 20:1 o incluso superiores actúan estabilizando las nanopartículas formadas en soluciones coloidales. En el caso de los SWNTs se podría conseguir la reducción-dispersión-estabilización de nanopartículas de paladio. Como hemos demostrado, el nanotubo reduce espontáneamente el compuesto de paladio, de forma que las partículas nanoscópicas de paladio se depositan sobre la superficie del nanotubo, con lo cual las partículas se dispersan en el soporte. Podría ocurrir que, además, el soporte estabilizará a las partículas formadas, bien por adsorción o por fuerzas intermoleculares débiles (van der Waals, fuerzas electrostáticas). De esta forma el nanotubo jugaría un papel idéntico a las sales de amonio cuaternarias. Para lograr las nanopartículas depositadas sobre SWNTs se utilizarán condiciones análogas a las utilizadas en el método descrito por el Prof. Reetz¹¹³ para preparar nanopartículas de paladio, pero prescindiendo de la sal de amonio cuaternaria, y utilizando como fuentes de paladio bien Pd(OAc)₂ (que en realidad es un trímero) o el carbapaladaciclo **9** (el cual es una especie monomérica de paladio y serviría de origen, tras su reducción, de un paladio monoatómico altamente disperso). El pico de potencial de reducción para el Pd(OAc)₂ en THF medido por voltametría cíclica se observa a un valor de 0.466 V frente al electrodo normal de hidrógeno, valor dentro del rango donde el nanotubo reduce espontáneamente al metal.²²⁹ Para comprobar el posible efecto sinérgico de una sal de amonio cuaternaria junto al nanotubo se procedió al anclaje covalente de una sal de amonio con largas cadenas alquilo²³⁰ y estructura similar a las utilizadas en la bibliografía^{113,210,217,230,231} para estabilizar las nanopartículas de otros metales nobles. El procedimiento de preparación de los tres distintos nanotubos con paladio soportado que han sido objeto del presente estudio se muestran en el esquema 10.4.



Esquema 10.4. Ruta sintética para obtener nanopartículas de Pd(0) soportadas sobre nanotubos de pared única.

Los tres catalizadores de Pd(0) soportado en nanotubos (Pd-SWNT-1, Pd-SWNT-2 y Pd-R₃N⁺-SWNT-1) fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las correspondientes imágenes de TEM para los distintos catalizadores muestran los típicos aglomerados (“bundles”) de SWNTs sobre el cual el paladio metálico está disperso. Esta microscopía puede detectar partículas de hasta 1 nm, con lo cual un estudio estadístico de las muestras permite medir el diámetro promedio basado en el recuento de un número significativo de partículas. Las imágenes y diámetro medio para los diferentes Pd-SWNT junto a la muestra de Pd/C comercial se muestran en la figura 10.2.

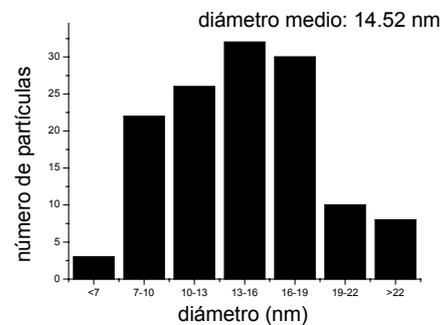
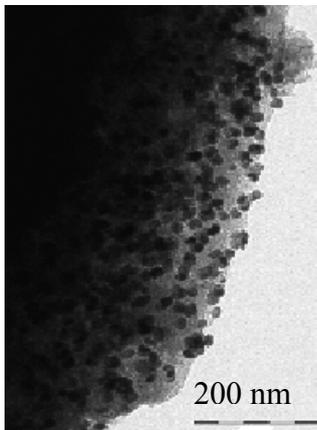
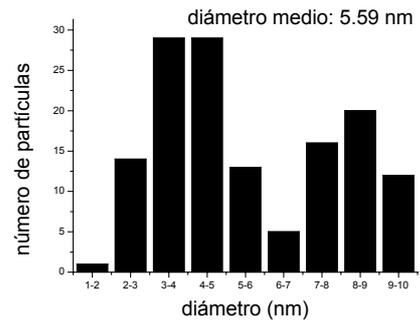
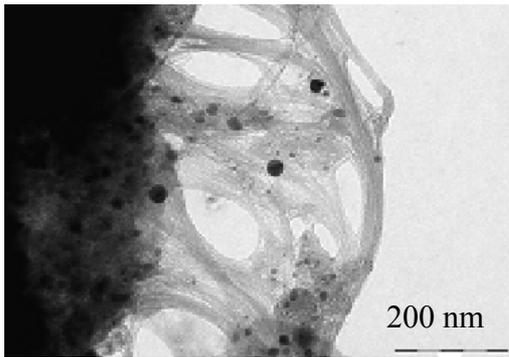
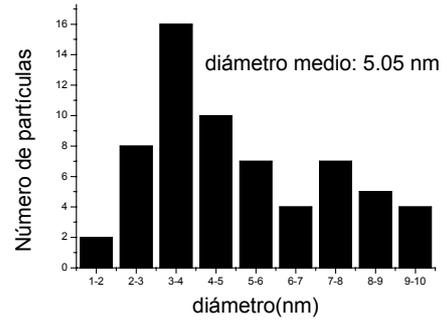
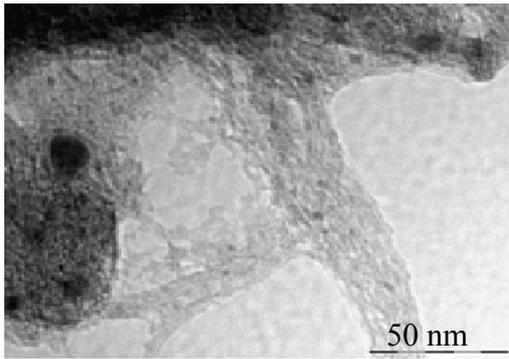


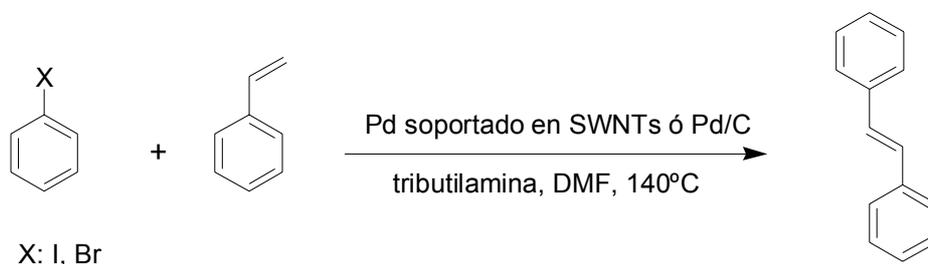
Figura 10.2. Imágenes de TEM para **Pd-SWNT-1** (arriba), **Pd-R₃N⁺-SWNT-1** (centro) y **Pd/C** comercial (Aldrich, 1% en peso, bajo) junto a la distribución de tamaño de las partículas de Pd basado en el análisis de al menos 3 imágenes diferentes (500x500 nm²) para **Pd-SWNT-1** (arriba), **Pd-SWNT-2** (centro) y **Pd/C** (abajo).

La distribución de tamaño de partícula se realizó contando entre 150 y 200 partículas de paladio a partir de 3 o más imágenes seleccionadas de 500x500 nm². Las imágenes de Pd-SWNT-1 y Pd-R₃N⁺-SWNT-1 muestran nanopartículas de <10 nm bien

dispersas en la pared de los nanotubos, que en ocasiones son difícilmente diferenciables de la propia pared del nanotubo (ver imagen de arriba para Pd-SWNT-1) junto a algunos “clusters” de partículas de >10 nm. En cambio, en la muestra comercial de Pd/C, existen abundantes aglomerados de Pd. De hecho, el diámetro promedio calculado para más de 100 partículas es de 14.5 nm, tres veces más del obtenido para Pd-SWNT-1 y Pd-SWNT-2 (5.05 y 5.59 nm respectivamente).

10.3. Actividad de los catalizadores de paladio soportado en SWNT en la reacción de acoplamiento de Heck. Comparación de la actividad con Pd/C comercial.

Los catalizadores de paladio soportado sobre nanotubos Pd-SWNT-1 y Pd-SWNT-2 mostraron una actividad alta en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno (esquema 10.5). Las reacciones de acoplamiento C-C presentan en algunos casos un tiempo inicial donde la reacción transcurre muy despacio para, repentinamente, evolucionar mucho más rápidamente. La existencia de un *periodo de inducción* se observa claramente en la figura 10.3. En nuestro caso este tiempo de inducción es de unos 5 min, tras el cual aumenta la velocidad de reacción, alcanzándose un TOF (tomado de la velocidad inicial tras el tiempo de inducción) de 17200 [mmoles productox(mmoles Pdxh)⁻¹] para Pd-SWNT-1, mucho mayor que los alcanzados por Pd-R₃N⁺-SWNT-1 (14750 [mmoles productox(mmoles Pdxh)⁻¹]) ó Pd/C (7380 [mmoles productox(mmoles Pdxh)⁻¹]). Los tres catalizadores producen la conversión completa de yodobenceno a *trans*-estilbena en tiempos cortos con total selectividad. Cuando se usó como reactivo en la reacción de acoplamiento bromobenceno en lugar de yodobenceno la conversión también fue buena, pero los tiempos de reacción fueron mucho más largos (24-48 h).



Esquema 10.5. Reacción de Heck estudiada.

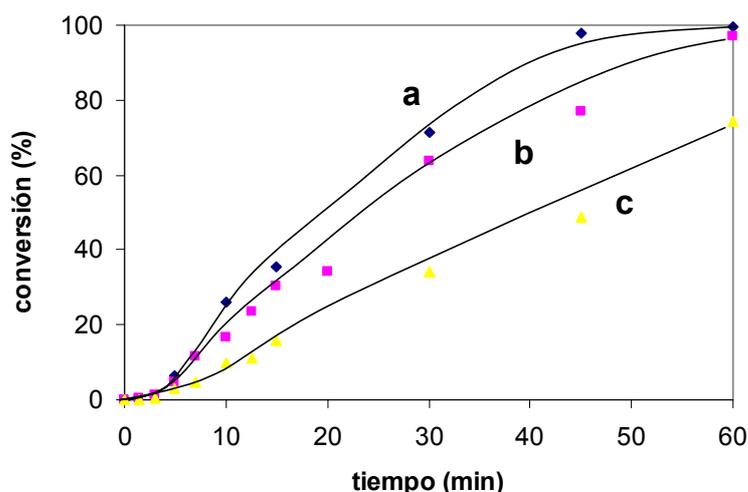


Figure 10.3. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Heck entre yodobenceno (1 eq.), estireno (1.5 eq.) y tributilamina (2 eq.) en DMF (5 ml) a 140°C en presencia de Pd-SWNT-1 (a), Pd-R₃N⁺-SWNT-1 (b) y Pd/C (c) (3 mg, 0.01% molar en Pd).

La incorporación de la sal cuaternaria de amonio en el soporte no produjo ningún beneficio en la actividad catalítica. La influencia positiva de las sales de amonio cuaternarias sobre la actividad de los catalizadores de paladio en las reacciones de acoplamiento C-C de Heck ya ha sido descrita^{178,181,203} (ver *sección 7.2*). Posiblemente, las sales de amonio cuaternarias ejercen una acción estabilizante de las partículas de paladio,^{113,204,210,217,230,231} dificultando su aglomeración. En nuestro caso puede ser de que la cantidad de amonio cuaternario anclada sea menor que la necesaria, o, que al estar unida al SWNT (preferentemente en las aperturas de poro) no pueda jugar su papel estabilizante y dispersante de una manera tan efectiva como la que ha sido descrita en dispersiones coloidales. Además, es obvio que al estar soportadas las partículas sobre el propio nanotubo el papel de la sal de amonio puede ser menor que el que se ha observado para partículas en suspensión coloidal. De hecho, se ha observado el efecto contrario, ocurriendo un ligero descenso en la velocidad inicial cuando se comparan las actividades de las muestras Pd-SWNT-1 y Pd-R₃N⁺-SWNT-1.

La baja actividad de Pd/C comparada con la de Pd/SWNTs concuerda con los datos en la bibliografía^{26,27,100,102} y demuestra la importancia del soporte sobre la actividad catalítica. Es muy probable que, en nuestro caso, el principal factor responsable de la diferencia en la actividad catalítica entre Pd/SWNT y Pd/C para la

reacción de Heck sea el tamaño de partícula metálica, siendo la actividad catalítica mayor a menor tamaño de partícula.^{205,206,216,232} De esta manera las nanopartículas de 5 nm de diámetro promedio soportadas sobre SWNTs serían más activas para el acoplamiento de yodobenceno con estireno que las nanopartículas de 15 nm de diámetro promedio, presentes en el carbón activo.

10.4. Estudio de la heterogeneidad y reusabilidad el catalizador Pd/SWNT.

La migración el paladio desde el soporte hacia la fase líquida depende de la afinidad relativa del metal para el soporte y para el disolvente en las condiciones de reacción. El estudio del sangrado de paladio a la disolución desde el nanotubo se llevó a cabo para la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno, mediante el procedimiento de filtrado del catalizador a la temperatura de reacción a una conversión entre 20-40%, usando como base NaOAc y como disolventes DMF ó *o*-xileno a 140°C (figuras 10.4 y 10.5 respectivamente).

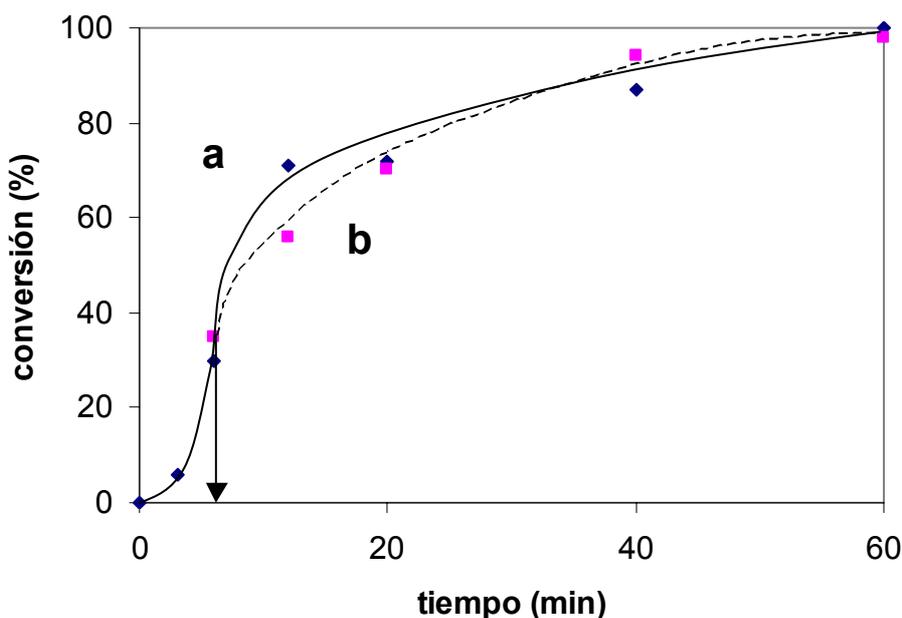


Figure 10.4. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Heck entre yodobenceno, estireno y tributilamina en **DMF** a 140°C en presencia de Pd-SWNT-2 (**a**, línea continua) o tras filtrar el catalizador sólido a la temperatura de reacción al tiempo indicado por la flecha y dejar el filtrado reaccionando en las mismas condiciones (**b**, línea discontinua)

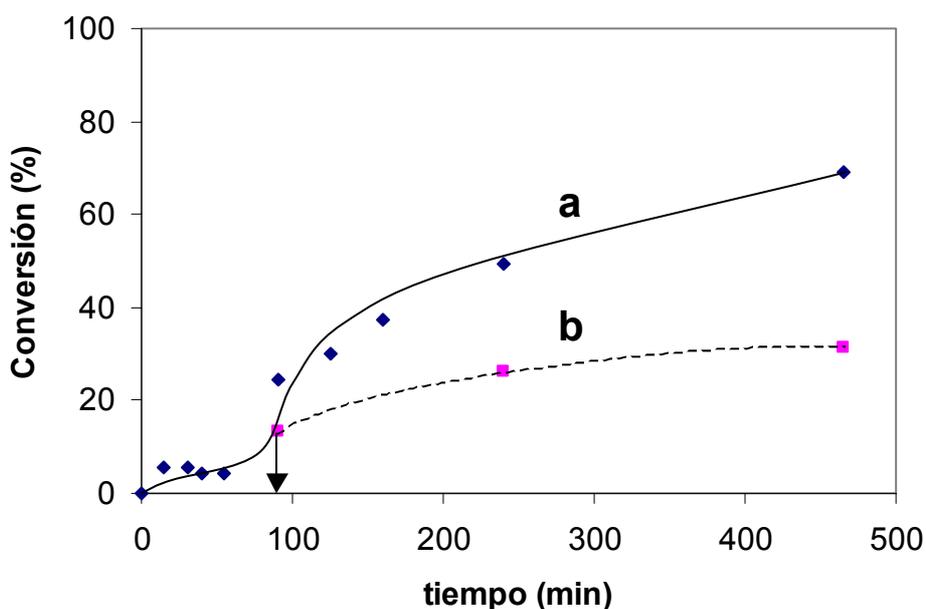


Figure 10.5. Curvas de conversión frente al tiempo para la reacción de Heck entre yodobenceno, estireno y tributilamina en *o*-xileno a 140°C en presencia de Pd-SWNT-2 (**a**, línea continua) o tras filtrar el catalizador sólido a la temperatura de reacción al tiempo indicado por la flecha y dejar el filtrado reaccionando en las mismas condiciones (**b**, línea discontinua)

En DMF la evolución de la reacción tras el filtrado de Pd-SWNT-1 coincide con la reacción en presencia del catalizador sólido, lo que demuestra que la reacción es catalizada por especies de paladio en el seno de la disolución. De hecho, aunque parte del paladio que migra a la disolución desde el sólido en las condiciones de reacción debe reprecipitar de nuevo, el análisis de paladio del Pd-SWNT tras la reacción mostró un importante descenso en la cantidad soportada. No obstante, a tiempos largos en un segundo uso del catalizador, se observa una alta conversión para la reacción. Este efecto de re-precipitación de partículas coloidales sobre soportes de carbono cuando disminuye la temperatura se conoce como “efecto boomerang”.^{174,196,197}

En *o*-xileno, en cambio, la conversión producida por especies catalíticas en disolución tras el filtrado fue un 20% con respecto a la que se alcanza cuando el catalizador está presente (frente al 100% para la DMF). El menor sangrado de paladio en este disolvente debe ser debido a la menor polaridad y capacidad coordinante del xileno para el paladio. Este comportamiento para la DMF y el xileno concuerda con el observado para zeolitas conteniendo paladio donde el tolueno no producía el sangrado de paladio a la disolución, mientras que la DMF sí.^{117,163} Esto viene a demostrar que el

fenómeno de sangrado depende en gran parte de la afinidad relativa del paladio por el soporte o por el disolvente.

En conclusión:

- 1- Los SWNT reducen espontáneamente a especies monoatómicas (carbapaladaciclo) o trímeras (acetato de paladio) en THF, con la consiguiente formación de nanopartículas de paladio altamente dispersas sobre su superficie.
- 2- La actividad catalítica los catalizadores Pd/SWNT con respecto a Pd/C comercial es mayor para la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno.
- 3- Los catalizadores Pd/SWNT presentan una pérdida importante de paladio en las condiciones de reacción tanto en DMF como en *o*-xileno como disolventes, siendo algo menor en *o*-xileno.

Conclusiones.

Las conclusiones que se extraen de esta tesis son:

- 1- La dureza/blandura de centros Lewis de paladio adsorbidos en zeolitas puede modularse por el entorno electrónico que la zeolita le proporciona. La modificación de la acidez Lewis repercute en la actividad catalítica para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos. Los catalizadores de paladio adsorbido en zeolitas para la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos son recuperables y reusables. El CO₂ supercrítico puede sustituir a los disolventes orgánicos comunes como disolvente para la reacción de cicloisomerización de 1,6-heptadienos.
- 2- Sales de paladio incorporadas en zeolitas básicas actúan como catalizadores bifuncionales sólidos, recuperables y reusables, para las reacciones de acoplamiento C-C de Heck y Suzuki. La actividad del catalizador bifuncional depende de la basicidad de la zeolita.
- 3- El anclaje covalente del carbapaladaciclo **9** a sílice amorfa de alta superficie produce un material sólido con actividad catalítica para la reacción de Suzuki entre diversos sustratos bromados, clorados y fluorados con el ácido fenilborónico en agua. Este catalizador sólido es recuperable y reusable sin necesidad de reactivación, manteniendo su actividad catalítica tras varios reusos. El catalizador de sílice amorfa PdL@SiO₂ es más activo que el catalizador de sílice mesoporosa PdL@SiMCM-41.
- 4- La actividad catalítica del sólido **17**@AlMCM-41 para el acoplamiento de Suzuki entre la *p*-yodoacetofenona y el ácido fenilborónico en tolueno es muy similar a la del compuesto **9** empleado como catalizador homogéneo. Aunque se produce sangrado de especies de paladio catalíticamente activas desde el soporte a la disolución, la actividad del catalizador se mantiene en los tres primeros usos. La degradación del complejo con los reusos se observa por la desaparición de las bandas características del enlace Pd-ligando en espectrofotometría UV-Visible. El sólido se ennegrece con los reusos, lo que podría indicar la formación de partículas de paladio. El TBAB es necesario para que la reacción se complete.
- 5- La naturaleza hidrofílica/hidrofóbica del soporte determina directamente la actividad catalítica para la reacción de Suzuki del carbapaladaciclo **9** cuando se

encuentra soportado, en función de la afinidad del soporte por el medio, siendo más favorable la sílice en medio acuoso y los soportes poliméricos en disolventes orgánicos.

- 6- El carbapaladaciclo **9** anclado en PMOs presenta actividad catalítica para la reacción de Suzuki entre bromuros de arilo y el ácido fenilborónico en agua. El catalizador es reusable, aunque la estructura del sólido no es estable en las condiciones de reacción. El paladio migra del mesoporoso en el curso de la reacción y pasa a actuar en disolución, redepositándose al final de la reacción. Asimismo, la estructura mesoporosa colapsa y conduce a la formación de una sílice amorfa de alta superficie donde las partículas de Pd(0) se encuentran más o menos dispersas.
- 7- Los SWNT reducen espontáneamente a especies monoatómicas (carbapaladaciclo) o trímeras (acetato de paladio) en THF, con la consiguiente formación de nanopartículas de paladio altamente dispersas sobre su superficie. La actividad catalítica para la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno de los catalizadores Pd/SWNT con respecto a Pd/C comercial es mayor. Los catalizadores Pd/SWNT presentan una pérdida importante de paladio en las condiciones de reacción.

Referencias

- 1 **M. Beller**, A personal view on important developments in homogeneous catalysis; *Springer Series in Chemical Physics*, 2004, 75, 365-401.
- 2 **A. Corma and H. Garcia**, Lewis Acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis; *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4307-65.
- 3 **R. F. Heck**, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, 1985.
- 4 **J. Tsuji**, 'Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis', Wiley, 1995.
- 5 **W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. Groarke, and F. E. Kuhn**, Synthesis and catalytic applications of Re(VII) and Mo(VI) oxo complexes; *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 2002, 10, 127-48.
- 6 **W. A. Herrmann and Editor**, 'Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 10: Catalysis', 2002.
- 7 **N. Miyaura and A. Suzuki**, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds; *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457-83.
- 8 **A. Corma and H. Garcia**, Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3837-92.
- 9 **G. Poli, G. Giambastiani, and A. Heumann**, Palladium in Organic Synthesis: Fundamental Transformations and Domino Processes; *Tetrahedron*, 2000, 56, 5959-89.
- 10 **M. Beller and A. Zapf**, Fine chemical synthesis with homogeneous palladium catalysts: examples, status and trends; *Top. Catal.*, 2002, 19, 101.
- 11 **B. M. Choudary, S. Madhi, M. L. Kantam, B. Sreedhar, and Y. Iwasawa**, Synthesis of Surface Organopalladium Intermediates in Coupling Reactions: The Mechanistic Insight; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 2292-3.
- 12 **W. A. Herrmann**, N-heterocyclic carbenes. Part 31. N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1290-309.
- 13 **S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, and S. L. Buchwald**, A rationally designed universal catalyst for Suzuki-Miyaura coupling processes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 1871-6.
- 14 **H. N. Nguyen, X. Huang, and S. L. Buchwald**, The First General Palladium Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Carbonyl Enolate Coupling of Aryl Arenesulfonates; *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 11818-9.
- 15 **R. B. Bedford**, Palladacyclic catalysts in C-C and C-heteroatom bond-forming reactions; *Chem. Commun.*, 2003, 1787-96.
- 16 **P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff**, Origins, current status, and future challenges of green chemistry; *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 686-94.
- 17 **M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, and P. T. Anastas**, Green chemistry: Science and politics of change; *Science*, 2002, 297, 807-10.
- 18 **R. A. Sheldon**, Redox molecular sieves as heterogeneous catalysts for liquid phase oxidations; *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 1997, 110, 151-75.
- 19 **D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, and P. A. Jacobs**, Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3615-40.

- 20 **I. Fairlamb**, Unravelling the secrets of palladium; *Chem. Rev.*, 2004, 13, 2-5.
- 21 **J. Hassan, M. Seignon, C. Gozzi, E. Schulz, and M. Lemaire**, Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1359-469.
- 22 **B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, and B. Sreedhar**, Layered Double Hydroxide Supported Nanopalladium Catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-Type Coupling Reactions of Chloroarenes; *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14127-36.
- 23 **H. U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, and M. Studer**, Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis; *J. Mol. Cat. A*, 2001, 173, 3-18.
- 24 **S. Brase, J. H. Kirchhoff, and J. Kobberling**, Palladium-catalyzed reactions in solid phase organic synthesis; *Tetrahedron*, 2003, 59, 885-939.
- 25 **P. H. Espeel, M. C. Tielen, and P. A. Jacobs**, Palladium-copper exchanged Y type zeolites: a true heterogeneous Wacker catalyst; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 669-71.
- 26 **R. G. Heidenreich, K. Kohler, J. G. E. Krauter, and J. Pietsch**, Pd/C as a highly active catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira reactions; *Synlett*, 2002, 1118-22.
- 27 **J. G. E. Krauter, J. Pietsch, K. Koehler, and R. G. Heidenreich**, Supported palladium catalysts: a highly active catalytic system for CC-coupling reactions; *Chem. Ind.*, 2003, 89, 379-92.
- 28 **G. C. Fu and A. F. Littke**, Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 4176-211.
- 29 **I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov**, The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis; *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3009-66.
- 30 **Y. M. Kim and S. Yu**, Palladium(0)-Catalyzed Amination, Stille Coupling, and Suzuki Coupling of Electron-Deficient Aryl Fluorides; *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1696-7.
- 31 **C. E. Tucker and J. G. De Vries**, Homogeneous catalysis for the production of fine chemicals. Palladium- and nickel-catalyzed aromatic carbon-carbon bond formation; *Top. Catal.*, 2002, 19, 111-8.
- 32 **G. Brauer**, 'Química Inorgánica Preparativa', Reverté, 1958.
- 33 **D. Jahresber**, 'Vereins Frankfurt, pág. 2', 1872-1873.
- 34 **C. Paal and C. Amberger**, Colloidal metals of the platinum group; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1904, 37, 124.
- 35 **F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, and C. Murillo**, 'Advanced Inorganic Chemistry, 6th edition', J. Wiley and sons, 1998.
- 36 **O. Dominguez-Quintero, S. Martinez, Y. Henriquez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, and J. Osuna**, Silica-supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity; *J. Mol. Cat. A*, 2003, 197, 185-91.
- 37 **B. Pawelec, R. Mariscal, R. M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, and J. L. G. Fierro**, Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts; *Appl. Cat. A*, 2002, 225, 223-37.
- 38 **J. G. de Vries**, The Heck reaction in the production of fine chemicals; *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 1086-92.
- 39 **F. Ullmann and J. Bielecki**, Synthesis in the biphenyl series. I; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, 34, 2174-85.
- 40 **F. Ullmann**, Symmetric biphenyl derivatives; *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1904, 332, 38-81.

- 41 **K. Tamao, K. Sumitami, and M. Kumada**, Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes; *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 4374-6.
- 42 **R. J. P. Corriu and J. P. Masse**, Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. New and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 144.
- 43 **W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, and S. K. Schneider**, Phosphapalladacycles and N-heterocyclic carbene palladium complexes: efficient catalysts for CC-coupling reactions; *J. Organomet. Chem.*, 2003, 687, 229-48.
- 44 **G. Lessene**, Advances in the Negishi Coupling; *Australian J. Chem.*, 2004, 57, 107.
- 45 **E.-i. Negishi**, Palladium-catalyzed carbon-carbon cross-coupling. Overview of the Negishi protocol with Zn, Al, Zr, and related metals; *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 2002, 1, 229-47.
- 46 **T. Hiyama**, How I came across the silicon-based cross-coupling reaction; *J. Organomet. Chem.*, 2002, 653, 58-61.
- 47 **A. C. Spivey, C. J. G. Gripton, and J. P. Hannah**, Recent advances in group 14 cross-coupling: Si and Ge-based alternatives to the Stille reaction; *Current Org. Synt.*, 2004, 1, 211-26.
- 48 **P. Espinet and A. M. Echavarren**, C-C coupling: The mechanisms of the Stille reaction; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4704-34.
- 49 **B. L. Shaw**, Highly active, stable, catalysts for the Heck reaction; further suggestions on the mechanism; *Chem. Commun.*, 1998, 1361-2.
- 50 **L. M. Alcazar-Roman and J. F. Hartwig**, Mechanism of Aryl Chloride Amination: Base-Induced Oxidative Addition; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12905-6.
- 51 **A. Corma**, Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions; *Chem. Rev.*, 1995, 95, 559-614.
- 52 **C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck**, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism; *Nature*, 1992, 359, 710-12.
- 53 **J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, and et al.**, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates; *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834-43.
- 54 **H. van Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen**, 'Introduction to zeolite science and practice', Elsevier, 1991.
- 55 **R. M. Barrer**, 'Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves', Academic, 1978.
- 56 **D. W. Breck**, 'Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use', Wiley, 1974.
- 57 **W. M. Meier, D. H. Olson, and C. Baerlocher**, Atlas of zeolite structure types; *Zeolites*, 1996, 17, 1-229.
- 58 **N. E. Leadbeater and M. Marco**, Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3217-74.
- 59 **J. J. E. Hardy, S. Hubert, D. J. Macquarrie, and A. J. Wilson**, Chitosan-based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reactions; *Green Chem.*, 2004, 6, 53-6.

- 60 **C. A. Parrish and S. L. Buchwald**, Use of Polymer-Supported
Dialkylphosphinobiphenyl Ligands for Palladium-Catalyzed Amination and
Suzuki Reactions; *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 3820-7.
- 61 **R. Akiyama and S. Kobayashi**, The Polymer Incarcerated Method for the
Preparation of Highly Active Heterogeneous Palladium Catalysts; *J. Am. Chem.
Soc.*, 2003, 125, 3412-3.
- 62 **B. Corain and M. Kralik**, Generating palladium nanoclusters inside functional
cross-linked polymer frameworks; *J. Mol. Catal. A*, 2001, 173, 99-115.
- 63 **J. C. Bevington**, Aspects of the chemistry of azobisisobutyronitrile; *J. Polym.
Mater.*, 1993, 10, 195-202.
- 64 **A. T. Bell**, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis; *Science*,
2003, 299, 1688-91.
- 65 **L. Guzzi, A. Beck, A. Horvath, and D. Horvath**, From molecular clusters to
metal nanoparticles; *Top. Catal.*, 2002, 19, 157-63.
- 66 **H. H. Kung and M. C. Kung**, Heterogeneous catalysis: what lies ahead in
nanotechnology; *Appl. Catal. A*, 2003, 246, 193-6.
- 67 **D. R. Rolison**, Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the
unimportance of periodicity; *Science*, 2003, 299, 1698-702.
- 68 **M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai**, Shaping carbon nanotubes
with chemistry; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2001, 41, 49-52.
- 69 **S. Iijima and T. Ichihashi**, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter;
Nature, 1993, 363, 603-5.
- 70 **P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, and H.
Hiura**, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling;
Nature, 1993, 362, 522-5.
- 71 **A. N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, and G. Froudakis**, Extreme
hydrogen sensitivity of the transport properties of single-wall carbon-nanotube
capsules; *Phys. Rev. B*, 2001, 64, 193401/1-4.
- 72 **X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, M. Haluska, M. Hulman, S. Roth, M.
Hirscher, and M. Becher**, Pressure isotherms of hydrogen adsorption in carbon
nanostructures; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2002, 706,
295-300.
- 73 **A. C. Dillon, K. M. Jones, and M. J. Heben**, Carbon nanotube materials for
hydrogen storage; *Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review,
Miami, May 1-2, 1996*, 1996, 2, 747-63.
- 74 **A. C. Dillon, T. Gennett, and M. J. Heben**, in 'Single-wall carbon nanotubes
for hydrogen storage or superbundle formation', Wo, 2001.
- 75 **M. Haluska, M. Hulman, M. Hirscher, M. Becher, S. Roth, I. Stepanek, and
P. Bernier**, Hydrogen storage in mechanically treated single wall carbon
nanotubes; *AIP Conference Proceedings*, 2001, 591, 603-8.
- 76 **M. Haluska, M. Hirscher, M. Becher, U. Dettlaff-Weglikowska, X. Chen,
and S. Roth**, Hydrogen storage in carbon SWNTs: atomic or molecular?; *AIP
Conference Proceedings*, 2002, 633, 601-5.
- 77 **M. Haluska, M. Hirscher, M. Becher, U. Dettlaff-Weglikowska, X. Chen,
and S. Roth**, Interaction of hydrogen isotopes with carbon nanostructures;
*Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced
Technology*, 2004, B108, 130-3.
- 78 **M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel,
G. S. Duesberg, Y. M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek,**

- and P. Bernier**, Hydrogen storage in sonicated carbon materials; *Appl. Phys. A: Mater. Sc. & Process.*, 2001, 72, 129-32.
- 79 **J. Lawrence and G. Xu**, High pressure saturation of hydrogen stored by single-wall carbon nanotubes; *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 918-20.
- 80 **Y. Ma, Y. Xia, M. Zhao, R. Wang, and L. Mei**, Effective hydrogen storage in single-wall carbon nanotubes; *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 115422/1-/6.
- 81 **N. Minami, S. Kazaoui, R. Jacquemin, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, and Y. Achiba**, Optical properties of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes: effects of doping and high pressure; *Synth. Met.*, 2001, 116, 405-9.
- 82 **C. Nutzenadel, A. Zuttel, and L. Schlapbach**, AIP Conference Proceedings, 1999, p. 462-5.
- 83 **P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck**, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis; *Appl. Catal. A*, 2003, 253, 337-58.
- 84 **M. Shiraishi and M. Ata**, Conduction mechanisms in single-walled carbon nanotubes; *Synth. Met.*, 2002, 128, 235-9.
- 85 **T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, and R. E. Smalley**, Single-wall carbon nanotube films; *Chem. Mater.*, 2003, 15, 175-8.
- 86 **S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker**, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube; *Nature*, 1998, 393, 49-52.
- 87 **T. N. Truong, F. Mondragon, and J. F. Espinal**, Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, 2003, p. COMP-021.
- 88 **M. Volpe and F. Cleri**, Role of surface chemistry in hydrogen adsorption in single-wall carbon nanotubes; *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 371, 476-82.
- 89 **D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley**, Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes; *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 3803-5.
- 90 **N. R. Wilson, D. H. Cobden, and J. V. Macpherson**, Single-Wall Carbon Nanotube Conducting Probe Tips; *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 13102-5.
- 91 **X. R. Ye, Y. Lin, and C. M. Wai**, Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide; *Chem. Commun.*, 2003, 642-3.
- 92 **T. Yildirim, O. Gulseren, and S. Ciraci**, Exohydrogenated single-wall carbon nanotubes; *Phys. Rev. B*, 2001, 64, 075404/1-/5.
- 93 **M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff**, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties; *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 5552-5.
- 94 **H. Y. Yu, S. H. Jhang, Y. W. Park, A. Bittar, H. J. Trodahl, and A. B. Kaiser**, Properties of single-wall carbon nanotubes; *Synth. Met.*, 2001, 121, 1223-4.
- 95 **Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, and S. Iijima**, Coaxial nanocable: silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon; *Science*, 1998, 281, 973-5.
- 96 **A. Hirsch**, Functionalization of single-walled carbon nanotubes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1853-9.
- 97 **J. L. Bahr and J. M. Tour**, Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes; *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1952-8.

- 98 **J. P. Tessonnier, L. Pesant, C. Pham-Huu, G. Ehret, and M. J. Ledoux**, Carbon nanotubes : a highly selective support for the C=C bond hydrogenation reaction; *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 2002, 143, 697-704.
- 99 **J. A. Diaz-Aunon, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, P. C. L'Argentiere, E. A. Cagnola, D. A. Liprandi, and M. E. Quiroga**, [PdCl₂(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₂] supported on an active carbon: effect of the carbon properties on the catalytic activity of cyclohexene hydrogenation; *J. Mol. Cat. A*, 2000, 153, 243-56.
- 100 **M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler, and L. Djakovitch**, Palladium on activated carbon: a valuable heterogeneous catalyst for one-pot multi-step synthesis; *Appl. Catal. A*, 2004, 265, 161-9.
- 101 **Y. Wang, C. W. Lai, F. Y. Kwong, W. Jia, and K. S. Chan**, Synthesis of aryl phosphines via phosphination with triphenylphosphine by supported palladium catalysts; *Tetrahedron*, 2004, 60, 9433-9.
- 102 **X. Xie, J. Lu, B. Chen, J. Han, X. She, and X. Pan**, Pd/C-catalyzed Heck reaction in ionic liquid accelerated by microwave heating; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 809-11.
- 103 **T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin**, *Nature*, 1999, 402, 867-71.
- 104 **T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, and G. A. Ozin**, Metamorphic Channels in Periodic Mesoporous Methylsilica; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39, 1808-11.
- 105 **S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki**, *Nature*, 2002, 416, 304.
- 106 **M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, and H. Garcia**, Synthesis of Chiral Periodic Mesoporous Silicas (ChiMO) of MCM-41 Type with Binaphthyl and Cyclohexadiyl Groups Incorporated in the Framework and Direct Measurement of Their Optical Activity; *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2222-8.
- 107 **M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, and H. Garcia**, Comparison between MCM-41 and periodic mesoporous organosilica: Charge-transfer donor-viologen complexes as probes; *ChemPhysChem*, 2003, 4, 612-7.
- 108 **M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, and H. Garcia**, A periodic mesoporous organosilica containing electron acceptor viologen units; *Chem. Commun.*, 2001, 2546-7.
- 109 **C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, and A. Corma**, Periodic mesoporous organosilica incorporating a catalytically active vanadyl Schiff base complex in the framework; *J. Catal.*, 2004, 223, 106-13.
- 110 **Z. Zhang, W. M. H. Sachtler, and H. Chen**, Identification by diffuse reflectance and EXAFS of the changes in coordination of NaY entrapped palladium ammine complex (Pd(NH₃)_x²⁺) ion during calcination; *Zeolites*, 1990, 10, 784-9.
- 111 **Z. Zhang, G. Mestl, H. Knozinger, and W. M. H. Sachtler**, Effects of calcination program and rehydration on palladium dispersion in zeolites NaY and 5A; *Appl. Catal. A*, 1992, 89, 155-68.
- 112 **B. T. Carvill, B. A. Lerner, Z. Zhang, and W. M. H. Sachtler**, Preparation of metal/zeolite catalysts: formation of palladium aquo complexes in the precursor of palladium-mordenite catalysts; *J. Catal.*, 1993, 143, 314-17.
- 113 **M. T. Reetz and M. Maase**, Redox-controlled size-selective fabrication of nanostructured transition metal colloids; *Adv. Mater.*, 1999, 11, 773-7.

- 114 **J. H. Clark, D. J. Macquarrie, and E. B. Mubofu**, Preparation of a novel silica-supported palladium catalyst and its use in the Heck reaction; *Green Chem.*, 2000, 4, 53-5.
- 115 **C. P. Mehnert, D. W. Weaver, and J. Y. Ying**, Heterogeneous Heck catalysis with palladium-grafted molecular sieves; *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 12289-96.
- 116 **A. Goursot, B. Coq, and F. Fajula**, Toward a molecular description of heterogeneous catalysis: transition metal ions in zeolites; *J. Catal.*, 2003, 216, 324-32.
- 117 **M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos, and P. A. Jacobs**, Pd-Zeolites as Heterogeneous Catalysts in Heck Chemistry; *J. Catal.*, 2002, 209, 225-36.
- 118 **L. Djakovitch and K. Koehler**, Heck Reaction Catalyzed by Pd-Modified Zeolites; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5990-9.
- 119 **R. G. Pearson**, *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 250-5.
- 120 **R. G. Pearson**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533.
- 121 **D. Prim, J. M. Campagne, D. Joseph, and B. Andrioletti**, Palladium-catalysed reactions of aryl halides with soft, non-organometallic nucleophiles; *Tetrahedron*, 2002, 58, 2041-75.
- 122 **A. Corma, F. Llopis, P. Viruela, and C. Zicovich-wilson**, Acid Softness and Hardness in Large-Pore Zeolites as a Determinant Parameter to Control Selectivity in Orbital-Controlled Reactions; *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 134-42.
- 123 **A. Corma, C. Zicovich-Wilson, and P. Viruela**, Orbital-controlled reactions catalyzed by zeolites: electrophilic alkylation of aromatics; *J. Phys. Org. Chem.*, 1994, 7, 364-70.
- 124 **A. Corma, E. Sastre, G. Sastre, P. Viruela, and C. Zicovich**, Proc. Int. Zeolite Conf., 9th, Montreal, 1993, p. 379-404.
- 125 **A. Corma, G. Sastre, P. Viruela, and C. M. Zicovich-Wilson**, Molecular orbital calculation of the soft-hard acidity of zeolites and its catalytic implications; *J. Catal.*, 1992, 136, 521.
- 126 **A. M. Vos, R. A. Schoonheydt, F. De Proft, and P. Geerlings**, Reactivity Descriptors and Rate Constants for Acid Zeolite Catalyzed Ethylation and Isopropylation of Benzene; *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 2001-8.
- 127 **R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke**, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 3801.
- 128 **G. Klopman and R. F. Hudson**, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 12, 1103.
- 129 **K. P. Wendlandt and H. Bremer**, Int. Congr. Catal., [Proc.], 8th, 1985, p. 507-17.
- 130 **B. G. Baekelandt, W. J. Mortier, J. L. Lievens, and R. A. Schoonheydt**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6730.
- 131 **V. B. Kazansky, W. J. Mortier, B. G. Baekelandt, and J. L. Lievens**, Comparing homogeneous and heterogeneous acid catalysts by a density-functional based sensitivity analysis of their interaction with carbenium ions; *J. Mol. Catal.*, 1993, 83, 135-43.
- 132 **K. L. Bray, I. J. S. Fairlamb, J.-P. Kaiser, G. C. Lloyd-Jones, and P. A. Slatford**, Convenient, rapid and highly regioselective cycloisomerization of 4,4-disubstituted hepta-1,6-dienes employing neutral palladium chloride precatalysts; *Top. Catal.*, 2002, 19, 49-59.

- 133 **K. L. Bray, J. P. H. Charmant, I. J. S. Fairlamb, and G. C. Lloyd-Jones**, Structural and mechanistic studies on the activation and propagation of a cationic allylpalladium procatalyst in 1,6-diene cycloisomerization; *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 4205-15.
- 134 **P. Kisanga, L. A. Goj, and R. A. Widenhoefer**, Cycloisomerization of functionalized 1,5- and 1,6-dienes catalyzed by cationic palladium phenanthroline complexes; *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 635-7.
- 135 **P. Kisanga and R. A. Widenhoefer**, Development, Synthetic Scope, and Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Cycloisomerization of Functionalized 1,6-Dienes in the Presence of Silane; *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10017-26.
- 136 **L. A. Goj and R. A. Widenhoefer**, Mechanistic Studies of the Cycloisomerization of Dimethyl Diallylmalonate Catalyzed by a Cationic Palladium Phenanthroline Complex; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 11133-47.
- 137 **R. A. Widenhoefer**, Synthetic and Mechanistic Studies of the Cycloisomerization and Cyclization/Hydrosilylation of Functionalized Dienes Catalyzed by Cationic Palladium(II) Complexes; *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 905-13.
- 138 **G. C. Lloyd-Jones**, Mechanistic aspects of transition metal catalysed 1,6-diene and 1,6-enyne cycloisomerisation reactions; *Org. & Biomol. Chem.*, 2003, 1, 215-36.
- 139 **C. Aubert, O. Buisine, and M. Malacria**, The Behavior of 1,n-Enynes in the Presence of Transition Metals; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 813-34.
- 140 **A. Corma, A. Martinez, and C. Martinez**, The Role of Extraframework Aluminum Species in Usy Catalysts During Isobutane/2-Butene Alkylation; *Appl. Catal. A*, 1996, 134, 169-82.
- 141 **H. Garcia and H. D. Roth**, Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3947-4007.
- 142 **C. A. Emeis**, *J. Catal.*, 1993, 141, 347.
- 143 **J. Datka, A. M. Turek, J. J. M., and I. E. Wachs**, *J. Catal.*, 1992, 135, 186.
- 144 **J. Arribas, A. Corma, and V. Fornés**, *J. Catal.*, 1984, 88, 374-80.
- 145 **T. R. Hughes and M. M. White**, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 2192.
- 146 **R. Wandeler and A. Baiker**, Supercritical fluids. Opportunities in heterogeneous catalysis; *Cattech*, 2000, 4, 34-50.
- 147 **R. S. Gordon and A. B. Holmes**, Palladium-mediated cross-coupling reactions with supported reagents in supercritical carbon dioxide; *Chem. Commun.*, 2002, 640-1.
- 148 **Z. Dardas, G. Suer, Y. H. Ma, and W. R. Moser**, A kinetic study of n-heptane catalytic cracking over a commercial Y-type zeolite under supercritical and subcritical conditions; *J. Catal.*, 1996, 162, 327-38.
- 149 **K. B. Stallone and F. J. Bonner**, A low cost environmentally benign CO₂ based hydrometallurgical process; *Green Chem.*, 2004, 6, 267-70.
- 150 **A. Baiker**, Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis; *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, 1999, 99, 453-73.
- 151 **G. Manos and H. Hofmann**, Ethylbenzene disproportionation over an ultrastable Y-zeolite. Studies of the coking mechanism in an integral reactor; *Chemiker-Zeitung*, 1990, 114, 183-90.
- 152 **M. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, P. Lecante, G. Muller, and B. Chaudret**, Novel super-structures resulting from the coordination of chiral oxazolines on platinum nanoparticles; *New J. Chem.*, 2003, 27, 114-20.

- 153 **J. Kärger and D. M. Ruthven**, 'Diffusion in zeolites and other microporous solids', Wiley, 1992.
- 154 **M. Alvaro, D. Das, M. Cano, and H. Garcia**, Friedel-Crafts hydroxyalkylation: reaction of anisole with paraformaldehyde catalyzed by zeolites in supercritical CO₂; *J. Catal.*, 2003, 219, 464-8.
- 155 **M. Dams, D. E. De Vos, S. Celen, and P. A. Jacobs**, Toward waste-free production of Heck products with a catalytic palladium system under oxygen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 3512-5.
- 156 **S. Kotha, K. Lahiri, and D. Kashinath**, Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis; *Tetrahedron*, 2002, 58, 9633-95.
- 157 **S. H. Choi and J. S. Lee**, XAFS study of tin modification of supported palladium catalyst for 1,3-butadiene hydrogenation in the presence of 1-butene; *J. Cat.*, 2000, 193, 176-85.
- 158 **H. Yasuda, T. Sato, and Y. Yoshimura**, Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation; *Catal. Today*, 1999, 50, 63-71.
- 159 **R. Melendrez, A. Alarcon, G. Del Angel, and R. Gomez**, Selective hydrogenation of carvone and o-xylene (cis-trans) on Pd/Y exchanged zeolites; *React. Kinetics Catal. Lett.*, 2000, 70, 113-8.
- 160 **R. K. Ramchandani, B. S. Uphade, M. P. Vinod, R. D. Wakharkar, V. R. Choudhary, and A. Sudalai**, Pd-Cu-exchanged montmorillonite K10 clay: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for vinylation of aryl halides; *Chem. Comm.*, 1997, 2071-2.
- 161 **L. Li, J.-I. Shi, and J.-n. Yan**, A highly efficient heterogeneous catalytic system for Heck reactions with a palladium colloid layer reduced in situ in the channel of mesoporous silica materials; *Chem. Commun.*, 2004, 1990-1.
- 162 **M. Dams, L. Drijkoningen, D. De Vos, and P. Jacobs**, Impact of Pd-mordenite pretreatment on the heterogeneity of Heck catalysis; *Chem. Commun.*, 2002, 1062-3.
- 163 **M. Dams, D. E. De Vos, L. Drijkoningen, and P. A. Jacobs**, Pd-zeolites as catalysts for the Heck reaction: a screening of reaction parameters affecting catalyst heterogeneity; *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 2001, 135, 3589-96.
- 164 **L. Djakovitch and K. Koehler**, Heterogeneously catalyzed Heck reaction using palladium modified zeolites; *J. Mol. Catal. A*, 1999, 142, 275-84.
- 165 **G. W. Kabalka, V. Namboodiri, and L. Wang**, Suzuki coupling with ligandless palladium and potassium fluoride; *Chem. Commun.*, 2001, 775.
- 166 **D. Zim, A. L. Monteiro, and J. Dupont**, PdCl₂(SEt₂)₂ and Pd(OAc)₂: simple and efficient catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction; *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 8199-202.
- 167 **D. Barthomeuf**, Conjugated Acid-Base Pairs in Zeolites; *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 43-8.
- 168 **A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, and J. Primo**, Zeolites as Base catalysts: Condensation of Aldehydes with Derivatives of Malonic Esters; *Appl. Catal.*, 1990, 59, 237-48.
- 169 **R. Heidler, G. O. A. Janssens, W. J. Mortier, and R. A. Schoonheydt**, Charge sensitivity analysis of intrinsic basicity of faujasite-type zeolites using the Electronegativity Equalization Method (EEM); *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19728.

- 170 **J. M. Sullivan and H. H. Barnes**, in 'Preparation of aryl boronic acids by
reaction of Grignard reagents with trialkyl borates and subsequent hydrolysis',
Wo, 1999.
- 171 **A. Sauvage, P. Massiani, M. Briend, D. Barthomeuf, and F. Bozon-**
Verduraz, Comparison of Pd(NH₃)₄²⁺ decomposition and Pd²⁺ reduction in
zeolites NaY, NaX and CsX; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, 91, 3291-7.
- 172 **A. Sauvage, P. Massiani, M. Briend, D. Barthomeuf, and F. Bozon-**
Verduraz, Calcination of Pd(NH₃)₄²⁺ and reduction to Pd Deg in NaX and
CsX zeolites; *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 1995, 98, 129-30.
- 173 **L. Artok and H. Bulut**, Heterogeneous Suzuki reactions catalyzed by Pd(0)-Y
zeolite; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 3881-4.
- 174 **F. Zhao, M. Shirai, Y. Ikushima, and M. Arai**, The leaching and re-deposition
of metal species from and onto conventional supported palladium catalysts in the
Heck reaction of iodobenzene and methyl acrylate in N-methylpyrrolidone; *J.*
Mol. Cat. A, 2002, 180, 211-9.
- 175 **L. Botella and C. Najera**, Controlled mono and double Heck reactions in water
catalyzed by an oxime-derived palladacycle; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 1833-
6.
- 176 **D. A. Alonso, C. Najera, and M. C. Pacheco**, Oxime Palladacycles: Stable and
Efficient Catalysts for Carbon-Carbon Coupling Reactions; *Org. Lett.*, 2000, 2,
1823-6.
- 177 **L. Botella and C. Najera**, Communications: A convenient oxime-
carbapalladacycle-catalyzed Suzuki cross-coupling of aryl chlorides in water;
Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 179-81.
- 178 **L. Botella and C. Najera**, Cross-coupling reactions with boronic acids in water
catalysed by oxime-derived palladacycles; *J. Organomet. Chem.*, 2002, 663, 46-
57.
- 179 **D. A. Alonso, C. Najera, and M. C. Pacheco**, Oxime-derived palladium
complexes as very efficient catalysts for the Heck-Mizoroki reaction; *Adv. Syn.*
& Catal., 2002, 344, 172-83.
- 180 **D. A. Alonso, C. Najera, and M. C. Pacheco**, Highly Active Oxime-Derived
Palladacycle Complexes for Suzuki-Miyaura and Ullmann-Type Coupling
Reactions; *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 5588-94.
- 181 **D. A. Alonso, C. Najera, and M. C. Pacheco**, A copper- and amine-free
Sonogashira-type coupling procedure catalyzed by oxime palladacycles;
Tetrahedron Lett., 2002, 43, 9365-8.
- 182 **L. Botella and C. Najera**, A convenient oxime-carbapalladacycle-catalyzed
Suzuki cross-coupling of aryl chlorides in water; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002,
41, 179-81.
- 183 **W. M. Van Rhinj, D. De-Vos, and P. A. Jacobs**, 'Fine chemicals through
heterogeneous catalysis', ed. R. A. Sheldon and H. van Bekkum, Wiley-VCH
Ed., 2001.
- 184 **C. Baleizao, B. Gigante, H. Garcia, and A. Corma**, Chiral vanadyl Schiff base
complex anchored on silicas as solid enantioselective catalysts for formation of
cyanohydrins: optimization of the asymmetric induction by support
modification; *J. Cat.*, 2003, 215, 199-207.
- 185 **F. W. McLafferty**, 'Interpretation of Mass Spectra. 3rd Ed', University Science
books, 1980.

- 186 **S. Paul and J. H. Clark**, Structure-activity relationship between some novel silica supported palladium catalysts: a study of the Suzuki reaction; *J. Mol. Cat. A*, 2004, 215, 107-11.
- 187 **S. Paul and J. H. Clark**, A highly active and reusable heterogeneous catalyst for the Suzuki reaction: synthesis of biaryls and polyaryls; *Green Chem.*, 2003, 5, 635-8.
- 188 **S. F. Zhao, R. X. Zhou, and X. M. Zheng**, Heterogeneous Heck reaction catalyzed by a series of amine-palladium(0) complexes; *J. Mol. Cat. A*, 2004, 211, 139-42.
- 189 **M. Poyatos, F. Marquez, E. Peris, C. Claver, and E. Fernandez**, Preparation of a new clay-immobilized highly stable palladium catalyst and its efficient recyclability in the Heck reaction; *New J. Chem.*, 2003, 27, 425-31.
- 190 **N. A. Bumagin and V. V. Bykov**, Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media; *Tetrahedron*, 1997, 53, 14437-50.
- 191 **C.-J. Li**, Suzuki reaction takes a "Naked hot bath": Coupling in high-temperature water without transition metals; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 4856-8.
- 192 **Y. Uozumi, H. Danjo, and T. Hayashi**, Cross-Coupling of Aryl Halides and Allyl Acetates with Arylboron Reagents in Water Using an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst; *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 3384-8.
- 193 **S. Kobayashi and K. Manabe**, Green Lewis acid catalysis in organic synthesis; *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1373-80.
- 194 **E. Kuntz**, Organometallic catalysis in water: from the concept to the industrial production; *Info Chim. Magaz.*, 2000, 421, 51-4.
- 195 **J. K. Kochi**, Homocoupling, disproportionation and cross-coupling of alkyl groups. Role of the transition metal catalyst; *J. Organomet. Chem.*, 2002, 653, 11-9.
- 196 **B. H. Lipshutz, S. Tasler, W. Chrisman, B. Spliethoff, and B. Tesche**, On the Nature of the 'Heterogeneous' Catalyst: Nickel-on-Charcoal; *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 1177-89.
- 197 **I. W. Davies, L. Matty, D. L. Hughes, and P. J. Reider**, Are Heterogeneous Catalysts Precursors to Homogeneous Catalysts?; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 10139-40.
- 198 **H. Kosslick, I. Monnich, E. Paetzold, H. Fuhrmann, R. Fricke, D. Muller, and G. Oehme**, Suzuki reaction over palladium-complex loaded MCM-41 catalysts; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44-45, 537-45.
- 199 **K.-i. Shimizu, S. Koizumi, T. Hatamachi, H. Yoshida, S. Komai, T. Kodama, and Y. Kitayama**, Structural investigations of functionalized mesoporous silica-supported palladium catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions; *J. Catal.*, 2004, 228, 141-51.
- 200 **H. Yang, G. Zhang, X. Hong, and Y. Zhu**, Dicyano-functionalized MCM-41 anchored-palladium complexes as recoverable catalysts for Heck reaction; *J. Mol. Cat. A*, 2004, 210, 143-8.
- 201 **D. A. Widdowson and R. Wilhelm**, Palladium catalyzed Suzuki reactions of fluoroarenes; *Chem. Commun.*, 2003, 578-9.
- 202 **M. H. Valkenberg, C. deCastro, and W. F. Holderich**, Friedel-Crafts acylation of aromatics catalyzed by supported ionic liquids; *Appl. Cat. A*, 2001, 215, 185-90.

- 203 **V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, and M. Lemaire**, The palladium-catalyzed
arylation of thiophenes. Study of the catalytic system; *Appl. Cat. A*, 1999, 182,
399-405.
- 204 **A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin**, Reduced Transition Metal Colloids: A
Novel Family of Reusable Catalysts?; *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3757-78.
- 205 **V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, S. Laera, and N. Cioffi**, Pd Nanoparticles
Catalyzed Stereospecific Synthesis of *b*-Aryl Cinnamic Esters in Ionic Liquids;
J. Org. Chem., 2003, 68, 2929-33.
- 206 **V. Calo, A. Nacci, and A. Monopoli**, Regio- and stereo-selective carbon-
carbon bond formation in ionic liquids; *J. Mol. Catal. A*, 2004, 214, 45-56.
- 207 **M.-C. Daniel and D. Astruc**, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular
Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology,
Catalysis, and Nanotechnology; *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293-346.
- 208 **K. Fugami**, "Palladium nanoparticles" as high-activity catalyst; *Organomet.
News*, 2000, 25.
- 209 **M. Haruta and M. Date**, Advances in the catalysis of Au nanoparticles; *Appl.
Cat. A*, 2001, 222, 427-37.
- 210 **C.-B. Hwang, Y.-S. Fu, Y.-L. Lu, S.-W. Jang, P.-T. Chou, C. R. C. Wang,
and S. J. Yu**, Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Catalytic
Reactivity of Suspended Palladium Nanoparticles; *J. Catal.*, 2000, 195, 336-41.
- 211 **S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S.
Castillon, and B. Chaudret**, A Case for Enantioselective Allylic Alkylation
Catalyzed by Palladium Nanoparticles; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1592-3.
- 212 **M. Moreno-Manas and R. Pleixats**, Formation of Carbon-Carbon Bonds under
Catalysis by Transition-Metal Nanoparticles; *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 638-43.
- 213 **M. T. Reetz and E. Westermann**, Phosphane-free palladium-catalyzed
coupling reactions: the decisive role of Pd nanoparticles.; *Angew. Chem. Int.
Ed.*, 2000, 39, 165-8.
- 214 **I. Yuranov, P. Moeckli, E. Suvorova, P. Buffat, L. Kiwi-Minsker, and A.
Renken**, Pd/SiO₂ catalysts: synthesis of Pd nanoparticles with the controlled
size in mesoporous silicas; *J. Mol. Cat. A*, 2003, 192, 239-51.
- 215 **B. Yoon, H. Kim, and C. M. Wai**, Dispersing palladium nanoparticles using a
water-in-oil microemulsion-homogenization of heterogeneous catalysis; *Chem.
Commun.*, 2003, 1040-1.
- 216 **C. Rocaboy and J. A. Gladysz**, Thermomorphing fluorine imine and thioether
palladacycles as precursors for highly active Heck and Suzuki catalysts;
evidence for palladium nanoparticle pathways; *New J. Chem.*, 2003, 27, 39-49.
- 217 **K. G. Thomas, J. Zajicek, and P. V. Kamat**, Surface Binding Properties of
Tetraoctylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles; *Langmuir*, 2002,
18, 3722-7.
- 218 **C. A. McNamara, M. J. Dixon, and M. Bradley**, Recoverable catalysts and
reagents using recyclable polystyrene-based supports; *Chem. Rev.*, 2002, 102,
3275-300.
- 219 **R. Grigg and M. York**, Bimetallic catalytic cascade ring-closing metathesis-
intramolecular Heck reactions using a fluorine biphasic solvent system or a
polymer-supported palladium catalyst; *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 7255-8.
- 220 **C.-A. Lin and F.-T. Luo**, Polystyrene-supported recyclable palladacycle
catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira reactions; *Tetrahedron Lett.*, 2003,
44, 7565-8.

- 221 **N. T. S. Phan, D. H. Brown, and P. Styring**, A polymer-supported salen-type palladium complex as a catalyst for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 7915-9.
- 222 **P. G. Steel and C. W. T. Teasdale**, Polymer supported palladium N-heterocyclic carbene complexes: long lived recyclable catalysts for cross coupling reactions; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 8977-80.
- 223 **Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, and S. Ikegami**, An efficient heterogeneous Heck reaction promoted by a new assembled catalyst of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer; *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 2379-82.
- 224 **Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, and S. Ikegami**, Highly Active Catalyst for the Heterogeneous Suzuki-Miyaura Reaction: Assembled Complex of Palladium and Non-Crosslinked Amphiphilic Polymer; *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 7733-41.
- 225 **Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, and S. Ikegami**, Assembled catalyst of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer ligand for the efficient heterogeneous Heck reaction; *Tetrahedron*, 2004, 60, 4097-105.
- 226 **V. Brotons, B. Coq, and J. M. Planeix**, Catalytic influence of bimetallic phases for the synthesis of single-walled carbon nanotubes; *J. Mol. Catal. A*, 1997, 116, 397-403.
- 227 **Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia**, Metal nanostructures with hollow interiors; *Adv. Mater.*, 2003, 15, 641-6.
- 228 **C. Baleizao, B. Gigante, H. Garcia, and A. Corma**, Vanadyl salen complexes covalently anchored to single-wall carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for the cyanosilylation of aldehydes; *J. Catal.*, 2004, 221, 77-84.
- 229 **H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, and H. Dai**, Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes; *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9058-9.
- 230 **K. G. Thomas and P. V. Kamat**, Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles; *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 888-98.
- 231 **H. Yao, O. Momozawa, T. Hamatani, and K. Kimura**, Stepwise Size-Selective Extraction of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticles from an Aqueous Suspension into Toluene with Tetraoctylammonium Cations; *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4692-7.
- 232 **M. Moreno-Manas, R. Pleixats, and S. Villarroya**, Fluorous Phase Soluble Palladium Nanoparticles as Recoverable Catalysts for Suzuki Cross-Coupling and Heck Reactions; *Organometallics*, 2001, 20, 4524-8.

Resumen de la tesis.

La presente tesis doctoral trata sobre la síntesis, caracterización y utilización como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C de especies de paladio soportados sobre diversos materiales. Se pretende, en general, la obtención de catalizadores recuperables y reusables, con las consiguientes ventajas en técnicas de separación de productos, diseño del proceso catalítico y mejora en el impacto medioambiental del proceso.

Los materiales empleados como soportes son: sílice amorfa y sílice mesoporosa de alta superficie, zeolitas, polímeros, organosilicatos periódicos mesoporosos y nanotubos de carbono de pared única. Los métodos de incorporación de la especie de paladio al material han consistido en: adsorción de una sal o de un complejo de paladio en zeolitas y aluminosilicato mesoporoso MCM-41, respectivamente, mediante intercambio iónico; adsorción de sales de paladio en zeolitas por impregnación a volumen de poro; anclaje covalente de un complejo de paladio previa funcionalización de soportes silíceos; anclaje covalente de un complejo de paladio en polímeros por polimerización radicalaria; inserción en la estructura de un material mesoporoso silíceo de un complejo de paladio funcionalizado con dos grupos alcoxilano terminales por co-condensación hidrotermal con tetraetil ortosilicato; y deposición sobre nanotubos de carbono de pared única de nanopartículas de paladio metálico.

La dureza/blandura de centros Lewis de Pd^{2+} adsorbidos en zeolitas puede modularse por el entorno electrónico que la zeolita le proporciona. Esta influencia repercute en la actividad catalítica para la reacción de cicloisomerización de 1,6-heptadienos usando como catalizador Pd^{2+} intercambiado en diferentes zeolitas.

Reacciones de acoplamiento C-C de Heck y Suzuki catalizadas por sales de paladio incorporadas en zeolitas básicas han demostrado la actividad del material bifuncional (metal-base) y su reusabilidad tras la regeneración de los centros básicos.

La incorporación en sílice amorfa de un complejo de paladio sumamente activo para la reacción de acoplamiento de Suzuki produce un catalizador reusable sin necesidad de reactivación. El anclaje covalente de este mismo complejo de paladio en estructuras mesoporosas, bien colgando de su estructura o bien insertado en ella, produce un material catalíticamente activo para la reacción de Suzuki donde la estructura colapsa a medida que se hacen reusos, de manera que el material pierde actividad. La incorporación de este complejo de paladio en polímeros produce de nuevo un material

catalíticamente activo para la reacción de Suzuki. La comparación de la actividad catalítica para los catalizadores silíceos y poliméricos en agua, dioxano y mezclas de ambos disolventes sugiere la influencia directa de la afinidad disolvente-soporte sobre la actividad del complejo de paladio soportado. El estudio de la estabilidad del complejo de paladio incorporado en los diferentes materiales tras varios usos muestra su progresiva degradación a partículas de paladio (0), las cuales son activas para catalizar las reacciones de acoplamiento C-C. La deposición de paladio (0) en forma de nanopartículas sobre nanotubos de carbono de pared única conduce a la formación de un material catalíticamente más activo para la reacción de Heck que el material comercial análogo Pd/C.

Abstract.

The present Ph. D. Thesis deals with the synthesis and characterization of Pd-supporting materials and their use as catalysts in C-C cross-coupling reactions. The aim of the work is to obtain recoverable and reusable catalysts that should simplify product isolation and process design as well as reduce the environmental impact of the system by avoiding metal wastes.

The materials used as supports cover a wide range including: amorphous and mesoporous silica, zeolites, polymers, periodic mesoporous organosilicates and single wall nanotubes (SWNT). The methodology to incorporate the palladium species on the support depends on the material and includes: i) adsorption of a palladium salt or a complex onto zeolites and AlMCM-41, ii) adsorption of palladium salts onto zeolites by incipient wetness methodology, iii) covalent anchoring of a palladium complex on previously functionalized silicas, iv) covalent anchoring of a palladium complex on polymers *via* radical polymerization, v) insertion of the palladium complex functionalized with two terminal alcoxysilane groups *via* hydrothermal co-condensation with TEOS in the framework of a mesoporous silica and vi) palladium (0) nanoparticles deposition on SWNT.

We have shown that the hardness/softness of Pd²⁺ Lewis acid sites hosted onto zeolites are modulated by the framework of the zeolite. This effect influences on the catalytic activity for the cycloisomerization reaction of 1,6-heptadienes of the Pd²⁺ Lewis acid supported onto different zeolites.

Palladium salts supported on basic zeolites, acting as catalysts for the Heck and Suzuki cross-coupling reactions, show the activity of a bifunctional catalyst (metal-base). They were reusable after the regeneration of the basic sites.

The anchoring on amorphous silica of a highly active palladium complex for the Suzuki coupling leads to the formation of a reusable catalyst without needing reactivation of the solid material. The covalent anchoring of the same complex on mesoporous silica structures, either by tethering it on the wall or by insertion into the framework, leads to a catalytically active material for the Suzuki reaction, but the mesoporous structure collapses upon reuse, producing a progressive decrease on the activity of the catalyst.

The incorporation of the complex on polymers also produces a catalytically active material for the Suzuki reaction. The comparison between silica and polymeric catalysts

in water, dioxane and water:dioxane mixtures as solvents suggests that the solvent-support affinity directly influences on the catalytic activity of the supported complex.

The study of the complex stability incorporated on the different supports shows the progressive degradation of the palladium complex to palladium (0) particles, that are catalytically active for the coupling reaction. The deposition of palladium (0) as nanoparticles on SWNT produces a material that is catalytically more active than commercial Pd/C for the Heck coupling.

Resum.

La present tesi doctoral tracta de la síntesi, caracterització i utilització d'espècies de paladi soportades en diversos materials com a catalitzadors en reaccions d'acoplament C-C. El principal objectiu és l'obtenció de catalitzadors recuperables i reutilitzables, amb les conseqüents avantatges en tècniques de separació de productes, disseny del procés catalític i la millora de l'impacte mediambiental del procés.

Els materials utilitzats com a suports són: sílice amorfa i sílice mesoporosa d'alta superfície, zeolites, polímers, organosilicats periòdics mesoporosos i nanotubs de carbó de paret única. Els mètodes d'incorporació de l'espècie de paladi al material han consistit en: adsorció d'una sal o d'un complex de paladi en zeolites i aluminosilicat mesoporós MCM-41, respectivament, mitjançant intercanvi iònic; adsorció de sals de paladi en zeolites per impregnació a volum de poro; anclatge covalent d'un complex de paladi en zeolites per impregnació a volum de poro; anclatge covalent d'un complex de paladi en polímers per polimerització radicalària; inserció en l'estructura d'un material mesoporós silici d'un complex de paladi funcionalitzat amb dos grups alcoxisilà terminals per co-condensació hidrotermal amb tetraetil ortosilicat; i deposició sobre nanotubs de carbó de paret única de nanopartícules de paladi metàl·lic.

La força de centres Lewis de Pd^{2+} adsorbits en zeolites pot modular-se per l'entorn electrònic que la zeolita li proporcione. Aquesta influència repercuteix en l'activitat catalítica per a la reacció de cicloisomerització de 1,6-heptadiens utilitzant com a catalitzador Pd^{2+} intercanviat en diferents zeolites.

Reaccions d'acoplament C-C de Heck i Suzuki catalitzades per sals de paladi incorporades en zeolites bàsiques han demostrat l'activitat del material bifuncional (metal-base) i la seva reutilitzabilitat tras la regeneració dels centres bàsics.

L'incorporació en sílice amorfa d'un complex de paladi sumament actiu per a la reacció d'acoplament de Suzuki produeix un catalitzador reutilitzable sense la necessitat de reactivació. L'anclatge covalent d'aquest mateix complex de paladi en estructures mesoporoses, bé penjat de la seua estructura o be insertat en ella, produeix un material catalíticament actiu per a la reacció de Suzuki on l'estructura colapsa a mesura que es fan reutilitzacions, de manera que el material perd la seva activitat. L'incorporació d'aquest complex de paladi en polímers produeix denòu un material catalíticament actiu per a la reacció de Suzuki. La comparació de l'activitat catalítica per als catalitzadors silicis i polimèrics en aigua, dioxà i barreges dels dos dissolvents

sugereix l'influència directa de l'afinitat dissolvent-suport sobre l'activitat del complex de paladi suportat. L'estudi de l'estabilitat del complex de paladi incorporat en els diferents materials tras diverses utilitzacions mostra la seua progressiva degradació a partícules de paladi (0), les quals són actives per a catal·litzar les reaccions d'acoplament C-C. La deposició de paladi (0) en forma de nanopartícules sobre nanotubs de carbó de paret única condueix a la formació d'un material catal·líticament més actiu per a la reacció de Heck que el material comercial anàlog Pd/C.

Artículos publicados con motivo de la presente tesis.

- A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** Bifunctional palladium-basic zeolites as catalysts for the Suzuki reaction; *Appl. Cat. A*, 2002, 236, 179-85.
- A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, and A. Primo.** Basic zeolites containing palladium as bifunctional heterogeneous catalysts for the Heck reaction; *Appl. Cat. A*, 2003, 247, 41-9.
- C. Baleizao, A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** An oxime-carbapalladacycle complex covalently anchored to silica as an active and reusable heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling in water; *Chem. Comm.*, 2003, 606-7.
- C. Baleizao, A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** Oxime Carbapalladacycle Covalently Anchored to High Surface Area Inorganic Supports or Polymers as Heterogeneous Green Catalysts for the Suzuki Reaction in Water; *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 439-46.
- A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** Controlling the softness-hardness of Pd by strong metal-zeolite interaction: cyclisation of diallylmalonate as a test reaction; *J. Catal.*, 2004, 225, 350-8.
- M. Alvaro, D. Das, H. Garcia, and A. Leyva.** Supercritical CO₂ as a superior solvent for the cyclization of diallylmalonate catalyzed by palladium-containing zeolites; *Tetrahedron*, 2004, 60, 8131-5.
- A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** An imidazolium ionic liquid having covalently attached an oxime carbapalladacycle complex as ionophilic heterogeneous catalysts for the Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling; *Tetrahedron*, 2004, 60, 8553-60.
- A. Corma, D. Das, H. Garcia, and A. Leyva.** A Periodic Mesoporous Organosilica Containing a Carbapalladacycle Complex as Heterogeneous Catalyst for Suzuki Cross-Coupling; *J. Catal.*, 2005, en impresión.
- A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon. Study of the Heck and Suzuki couplings, aerobic alcohol oxidation and selective hydrogenation; *J. Mol. Catal. A*, 2005, en impresión.

Otros artículos publicados durante la realización de la presente tesis.

- A. Corma; H. Garcia; A. Leyva.** Heterogeneous Baylis-Hillman using a polystyrene-bound 4-(N-benzyl-N-methylamino)pyridine as reusable catalyst, *Chem. Commun.* 2003, 2806-2807.
- M. Alvaro; B. Ferrer; H. Garcia; A. Leyva.** Preparation and photochemical properties of p-phenylene oligomers encapsulated within faujasite Y, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 201-204.
- P. Formentin; H. Garcia; A. Leyva.** Assessment of the suitability of imidazolium ionic liquids as reaction medium for base-catalyzed reactions. Case of Knoevenagel and Claisen-Schmidt reactions, *J. Mol. Catal. A* 2004, 214, 137-142.

- A. Domenech; B. Ferrer; V. Fornes; H. Garcia; A. Leyva.** Ship-in-a-bottle synthesis of triphenylamine inside faujasite supercages and generation of the triphenylamminium radical ion, *Tetrahedron* 2005, 61, 791-796.
- A. Corma, H. Garcia, and A. Leyva.** Palladium catalyzed cycloisomerization of 2,2-diallylmalonates in imidazolium ionic liquids. *J. Organometal. Chem.* 2005, en impresión.
- E. Reale, A. Leyva, A. Corma, C. Martínez, H. García and F. Rey.** A Fluoride Catalyzed Sol-Gel Route of Catalytically Active Non-Ordered Mesoporous Silica Materials in Absence of Surfactants, *J. Mat. Chem.* 2005, aceptado.
- M. Álvaro, M. Benítez, J. F. Cabeza, H. García and A. Leyva.** Application of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMO) in electroluminiscent cells. Case of a PMO-containing 9,10-diarylanthracene units, *Chem. Mat.* 2005, enviado.