

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El concepto de Química sostenible.....	3
1.2. Catálisis Heterogénea e Intensificación de Procesos para Química Fina.....	8
1.3. Nanopartículas de metales preciosos como catalizadores.....	11
2. OBJETIVOS	17
3. SÍNTESIS DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE NITROBENCENOS SUSTITUIDOS, CATALIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE CARBÓN ACTIVO	21
3.1. Las aminas en la industria química	21
3.1.1. Hidrogenación de nitroderivados	22
3.1.2. Mecanismo de transferencia de hidrógeno.....	24
3.2. Resultados y discusión	26
3.2.1. El papel del ácido	30
3.2.2. Mecanismo de reacción y síntesis selectiva de dicitclohexilamina 6.....	33
3.2.3. Naturaleza del centro catalítico de Pd.....	37
3.3. Escalado de la reacción para la obtención de un gramo de producto.....	41
3.4. Conclusiones.....	43
4. OBTENCIÓN DE OXIMA DE CICLOHEXANONA A PARTIR DE NITROBENCENO CON UN CATALIZADOR COMERCIAL DE PALADIO SOBRE CARBÓN ACTIVO Y UN ÁCIDO DE LEWIS	47
4.1. Introducción	47
4.2. Resultados y discusión.....	49
4.2.1. Hidrogenación de nitrobenzeno a oxima de ciclohexanona con un catalizador de AuPd/C.....	49
4.2.2. Mecanismo de la reacción	52
4.3. Conclusiones.....	60
5. HIDROGENACIÓN DE ANILLOS AROMÁTICOS CON CATALIZADORES DE RUTENIO-PLATINO SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO	63
5.1. Introducción	63
5.1.1 Hidrogenación de anillos aromáticos	63
5.1.2. Catalizadores bimetálicos	64
5.2. Resultados y discusión.....	67
5.2.1. Preparación de catalizadores.....	67
5.2.2. Hidrogenaciones de anillos aromáticos con RuPt/C.....	70
5.2.2.1. Hidrogenación de acetofenona	70
5.2.2.2. Hidrogenación de ácido vinilbenzoico	72
5.2.2.3. Hidrogenación de anillos bencénicos con distintos sustituyentes	73
5.2.3. Reacciones en cascada catalizadas con RuPt/C	75
5.2.3.1. Hidrogenación de nitrobenzeno seguida de acoplamiento de aminas	75
5.2.3.2. Acoplamiento de oximas	76
5.3. Conclusiones.....	82
6. HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS CATALIZADA POR PtCl₂: BÚSQUEDA DE LA ESPECIE ACTIVA	85
6.1 Introducción	85
6.1.1 Hidroaminación de alquinos.....	85
6.1.2. Insolubilidad de los cloruros de metales preciosos	86

6.2. Resultados y discusión	87
6.2.1. La insolubilidad del cloruro de platino en disoluciones de tolueno.	87
6.2.2 El PtCl ₂ disuelto es la especie catalíticamente activa para las hidroadiciones a alquinos.	90
6.2.3 Caracterización de las especies catalíticamente activas de Pt para la reacción de hidroaminación con PtCl ₂	92
6.2.4 Generación de más especies de PtCl ₂ en disolución con un agente extractor externo	97
6.2.5. Generalización del efecto de solubilidad para otras sales metálicas, disolventes y reacciones catalizadas	101
6.2.5.1. Distintas sales metálicas y disolventes	101
6.2.5.2. Hidroalcoxilación de alquinos	104
6.3. Conclusiones	106
7. DISEÑO RACIONAL DE UN CATALIZADOR EFICIENTE Y SOSTENIBLE PARA LA HIDROAMINACIÓN DE ALQUINOS: Pt(II) FINAMENTE DISPERSO EN ZEOLITA Y 109	
7.1. Introducción	109
7.1.1. Sílices estructuradas como soportes de catalizadores	109
7.1.2. Zeolitas	110
7.1.3. Modificación de la acidez de Lewis de un metal con la zeolita.	111
7.2. Resultados y discusión	113
7.2.1. Síntesis y caracterización del catalizador Pt(II)NaY	114
7.2.2. Generación de Pt (II) activo en la zeolita sódica Y para la reacción de hidroaminación de alquinos.	119
7.3. Conclusiones	129
8. SÍNTESIS DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS CON CATALIZADORES DE Pt(II)-ZEOLITA-Y Y EVALUACIÓN BIOLÓGICA IN-VITRO..... 133	
8.1. Introducción	133
8.1.1. Antiinflamatorios No Esteroideos.....	133
8.2. Resultados y discusión	135
8.2.1. Síntesis de indometacina y un derivado	135
8.2.2. Síntesis de ibuprofeno y derivados.....	137
8.3. Conclusiones.....	142
9. MATERIALES Y MÉTODOS..... 145	
9.1. Reactivos utilizados	145
9.2. Síntesis de catalizadores.....	147
9.3. Técnicas de Caracterización.....	150
9.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis.....	150
9.3.2. Análisis Químico	150
9.3.3. Técnica de Dispersión de Luz Dinámica	151
9.3.4. Espectroscopía de RMN ¹ H y ¹³ C.....	151
9.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	151
9.3.6. Adsorción de nitrógeno	153
9.3.7. Análisis Elemental.....	153
9.3.8. Análisis termogravimétrico.....	154
9.3.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	154
9.3.10. Cromatografía gaseosa	154
9.3.11. Columna cromatográfica y cromatografía de capa fina	155
9.3.12. Espectroscopía infrarroja.....	155
9.3.13. Reducción y Oxidación a Temperatura Programada	155
9.4 Procedimientos Experimentales.....	156

9.4.1. General	156
9.4.2. Capítulo 3.....	156
9.4.3. Capítulo 4.....	160
9.4.4. Capítulo 5.....	163
9.4.5. Capítulo 6.....	167
9.4.6. Capítulo 7.....	169
9.4.7. Capítulo 8.....	169
9.5 Cálculo de átomos superficiales	174
9.6. Pruebas de actividad in-vitro	176
9.7. Caracterización de compuestos.....	181
10. CONCLUSIONES	195
11. BIBLIOGRAFÍA.....	199