

TABLA DE CONTENIDOS

Capítulo I

1. Introducción	2
1.2 Carbonilación de olefinas catalizada por compuestos de Pd	4
1.2.1 Ligandos monodentados vs. bidentados	16
1.2.2 Efecto del contraión del ácido.....	18
1.2.3 Ligandos hemilábiles	19
1.3 Catálisis bifásica.....	22
1.3.1 Catálisis bifásica acuosa en la reacción de hidroxycarbonilación.....	27
1.3.2 Catálisis bifásica empleando líquidos iónicos en la reacción de carbonilación	36
1.4 Conceptos básicos en cinética	40
1.4.1 Ley de velocidad	42
1.4.2 Parámetros de Hammett	45
1.4.3 Catálisis Homogénea: actividad y selectividad	48
2. Hipótesis.....	50
3. Objetivos	51
3.1 Objetivo General	51
3.2 Objetivos Específicos.....	51

Capítulo II

4. Parte Experimental	54
4.1 Aspectos generales	54

4.2	Reactivos y solventes utilizados en este trabajo	55
4.3	Técnicas de caracterización utilizadas	56
4.3.1	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN	56
4.3.2	Espectroscopía de infrarrojo IR	56
4.3.3	Análisis elemental	57
4.3.4	Punto de fusión.....	57
4.3.5	Cromatografía gaseosa (GC).....	57
4.3.6	Cromatografía gaseosa acoplada a masa (GC-MS)	58
4.3.7	Purificación y manipulación de solventes.....	58
5.	Síntesis y caracterización de ligandos pirimidínicos (κ -PN)	59
5.1	Síntesis de ligandos pirimidínicos (κ -PN)	59
5.1.1	<i>N</i> -(difenilfosfino)pirimidin-2-amina (L1).....	59
5.1.2	<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metilpirimidin-2-amina (L2).....	60
5.1.3	<i>N</i> -(difenilfosfino)-4,6-dimetilpirimidin-2-amina (L3).....	62
5.1.4	<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-cloro-6-metilpirimidin-2-amina (L4).....	63
5.1.5	<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metoxi-6-metilpirimidin-2-amina (L5).....	64
6.	Síntesis de complejos de paladio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno del tipo (κ -PN)	66
6.1	[Pd(<i>P,P</i> -difenil- <i>N</i> -pirimidin-2-ilfosfinoamida)(Cl ₂)] (Pd-1).....	67
6.2	[Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-2)	68
6.3	[Pd(<i>N</i> -difenilfosfino)-4,6-dimetilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-3)	69
6.4	[Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-cloro-6-metilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-4)	70
6.5	[Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metoxi-6-metilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-5)	71

6.6	Análisis resonancia magnética nuclear	73
7.	Síntesis ligandos sulfonados	78
7.1	Trifenilfosfina monosulfonada TPPMS	78
7.2	Trifenilfosfina disulfonada TPPDS.....	80
7.3	Tris(4,6-dimetil-3-sulfonatofenil)fosfina TXPTS	81
8.	Síntesis líquidos iónicos	82
8.1	Metanosulfonato de butilo	85
8.2	Metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol	86
8.3	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol.....	87
8.4	Trifluorometanosulfonimidato de 1-butil-3-metilimidazol	88
8.5	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol.....	89

Capítulo III

9.	Resultados catalíticos	92
9.1	Estudio catalítico en sistema homogéneo	92
9.1.1	Procedimiento experimental	92
9.1.2	Ensayos en metoxicarbonilación de estireno empleando complejos de Pd (II)	93
9.1.2.1	Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de estireno empleando una relación [Pd]/[sustrato] = 1/400 y de 1/600.....	95
9.2	Estudio catalítico en la reacción de hidroxycarbonilación de estireno en un sistema bifásico acuoso	103
9.2.1	Hidroxycarbonilación de estireno en un sistema bifásico acuoso	103
9.2.1.1	Procedimiento experimental	105

9.3 Estudio catalítico en sistema bifásico de líquidos iónicos sobre la reacción de metoxicarbonilación de estireno.....	110
9.3.1 Procedimiento experimental	110
9.3.2 Ensayos de metoxicarbonilación de estireno empleando complejos de Pd (II) en un sistema bifásico de líquidos iónicos	112

Capítulo IV

10. Estudio cinético.....	122
10.1 Determinación de parámetros de Hammett.....	122
10.1.1 Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de olefinas para el complejo Pd-1 empleando como sustrato estireno, <i>p</i> -Cl-estireno, <i>p</i> -Br-estireno, <i>p</i> -Me-estireno y <i>p</i> -MeO-estireno con una relación [Pd]/[sustrato] = 1/600	123
10.1.2 Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de olefinas para el complejo Pd-2 empleando como sustrato estireno, <i>p</i> -Cl-estireno, <i>p</i> -Br-estireno, <i>p</i> -Me-estireno y <i>p</i> -MeO-estireno con una relación [Pd]/[sustrato] = 1/600	130
10.1.3 Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de olefinas para el complejo Pd-3 empleando como sustrato estireno, <i>p</i> -Cl-estireno, <i>p</i> -Br-estireno, <i>p</i> -Me-estireno y <i>p</i> -MeO-estireno con una relación [Pd]/[sustrato] = 1/600	132
10.1.4 Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de olefinas para el complejo Pd-4 empleando como sustrato estireno, <i>p</i> -Cl-estireno, <i>p</i> -Br-estireno, <i>p</i> -Me-estireno y <i>p</i> -MeO-estireno con una relación [Pd]/[sustrato] = 1/600	134
10.1.5 Ensayos catalíticos en metoxicarbonilación de olefinas para el complejo Pd-5 empleando como sustrato estireno, <i>p</i> -Cl-estireno, <i>p</i> -Br-estireno, <i>p</i> -Me-estireno y <i>p</i> -MeO-estireno con una relación [Pd]/[sustrato] = 1/600	137

10.2 Estudio cinético en la reacción de metoxicarbonilación de estireno para determinar la ley de velocidad	140
10.2.1 Ley de velocidad	140
10.2.1.1 Orden CO	141
10.2.1.2 Orden ácido <i>p</i> -TsOH.....	143
10.2.1.3 Orden catalizador	145
10.2.1.4 Orden sustrato	147
10.2.1.5 Orden MeOH.....	149
10.2.2 Ley de velocidad determinada a partir de la concentración de sustrato	151

Capítulo V

11. Conclusiones	155
12. Referencias	158

Anexo

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Desplazamientos químicos observados para la señal de NH en los ligandos PN y su Δ desplazamiento (δ /ppm) con respecto a los complejos de Pd (II) en RMN ^1H	75
Tabla 2. Desplazamientos químicos observados para la señal de P en los ligandos PN y su Δ desplazamiento (δ /ppm) con respecto a los complejos de Pd (II) en RMN ^{31}P	75
Tabla 3. Metoxycarbonilación de estireno empleando complejos de Pd (II) con una relación $[\text{Pd}]/[\text{estireno}] = 1/400$	97
Tabla 4. Metoxycarbonilación de estireno empleando complejos de Pd (II) con una relación $[\text{Pd}]/[\text{estireno}] = 1/600$	100
Tabla 5. Hidroxicarbonilación de estireno empleando la especie Pd-5. .	107
Tabla 6. Hidroxicarbonilación de estireno empleando la especie Pd-5. Efecto de la temperatura.....	108
Tabla 7. Hidroxicarbonilación de estireno empleando la especie Pd-5. Efecto de la presión.....	109
Tabla 8. Metoxycarbonilación de estireno empleando la especie Pd-5. Uso de líquidos iónicos.....	114
Tabla 9. Metoxycarbonilación de estireno empleando la especie Pd-5. Mezcla de solventes	117
Tabla 10. Metoxycarbonilación de olefinas empleando como catalizador el complejo Pd-1.	123
Tabla 11. Metoxycarbonilación de olefinas empleando como catalizador el complejo Pd-2.	130
Tabla 12. Metoxycarbonilación de olefinas empleando como catalizador el complejo Pd-3.	132

Tabla 13. Metoxycarbonilación de olefinas empleando como catalizador el complejo Pd-4.	134
Tabla 14. Metoxycarbonilación de olefinas empleando como catalizador el complejo Pd-5.	137

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Principales reacciones de carbonilación de olefinas	2
Esquema 2. Reacción general de alcoxicarbonilación e hidroxycarbonilación de olefinas	4
Esquema 3. Mecanismo general para la reacción de hidroesterificación de olefinas	7
Esquema 4. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroxycarbonilación utilizando mono y disfosfinas	17
Esquema 5. Diagrama general para una reacción empleando un sistema bifásico	23
Esquema 6. Mecanismo general de la hidroxycarbonilación de olefinas..	31
Esquema 7. Mecanismo hidroxycarbonilación de olefinas, usando compuestos de paladio (II). Caminos de desactivación	35
Esquema 8. Vía de síntesis de líquidos iónicos. Intercambio del anión vía metátesis	83
Esquema 9. Vía B y C para la síntesis de líquidos iónicos. Neutralización de la base con ácidos de Brønsted o la alquilación directa de alquilimidazoles	84
Esquema 10. Vía D de síntesis de líquidos iónicos. La ruta carbonato.....	85
Esquema 11. Diagrama general para metoxycarbonilación de estireno.....	94
Esquema 12. Formación de subproductos para la reacción de metoxycarbonilación de estireno	99
Esquema 13. Formación preferente de los productos ramificado y lineal, para la metoxycarbonilación de olefinas. Efecto del impedimento estérico	102

Esquema 14. Hidroxicarbonilación de olefinas en medio bifásico acuoso	104
Esquema 15. Metoxicarbonilación de olefinas en medio bifásico con líquidos iónicos	110
Esquema 16. Líquidos iónicos empleados en metoxicarbonilación de olefinas	112
Esquema 17. Metoxicarbonilación de olefinas en medio bifásico con líquidos iónicos usando metanol como solvente.....	113
Esquema 18. Metoxicarbonilación de olefinas en medio bifásico con líquidos iónicos usando tolueno como solvente.....	116
Esquema 19. Ciclos catalíticos propuestos para la hidroesterificación de olefinas por una vía catiónica y neutra.....	120
Esquema 20. Sistema catalítico homogéneo para la metoxicarbonilación de olefinas	122
Esquema 21. Efecto mesómero sobre el sustrato por el grupo MeO....	125
Esquema 22. Efecto mesómero sobre el sustrato por el grupo Me.....	126

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cation y anion de un liquido ionico. Cation: 1-etil-3-metilimidazol.....	26
Figura 2. Diferentes cationes que configuran los liquidos ionicos.....	26
Figura 3. Diferentes aniones que configuran los liquidos ionicos.....	27
Figura 4. Ligandos sulfonados TPPTS, BDPPTS y XANTPHOS	28
Figura 5. Ligandos cationicos derivados de grupos amonio, AMPHOS y PTAH	29
Figura 6. Ligandos neutros derivados de azucares y grupos polares.....	29
Figura 7. Carbonilacion de tolueno catalizada por liquidos ionicos.....	36
Figura 8. Carbonilacion de vinilarenos empleando el sistema [BMIM]BF ₄ /ciclohexano	37
Figura 9. Carbonilacion de arilhaluros en presencia de [BMIM]BF ₄ y [BMIM]PF ₆	38
Figura 10. Metoxycarbonilacion de estireno en liquidos ionicos.....	39
Figura 11. Correlacion de Hammett entre el acido benzoico y fenilacetico	45
Figura 12. Conjugacion electronica sobre los acidos <i>p</i> -aminobenzoico (a) y <i>m</i> -aminobenzoico (b)	47
Figura 13. Sintesis del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)pirimidin-2-amina (L1)	60
Figura 14. Sintesis del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metilpirimidin-2-amina (L2)	61
Figura 15. Sintesis del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-4,6-dimetilpirimidin-2-amina (L3)	62

Figura 16. Síntesis del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-4-cloro-6-metpirimidin-2-amina (L4).....	63
Figura 17. Síntesis del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metoxi-6-metilpirimidin-2-amina (L5).....	65
Figura 18. Síntesis general de los complejos de Pd (II) conteniendo ligandos del tipo κ -PN.....	66
Figura 19. Síntesis del complejo [Pd(<i>P,P</i> -difenil- <i>N</i> -pirimidin-2-ilfosfinoamida)(Cl ₂)] (Pd-1).....	67
Figura 20. Síntesis del complejo [Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-2).....	68
Figura 21. Síntesis del complejo [Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4,6-dimetilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-3).....	69
Figura 22. Síntesis del complejo [Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-cloro-6-metpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-4).....	71
Figura 23. Síntesis del complejo [Pd(<i>N</i> -(difenilfosfino)-4-metoxi-6-metilpirimidin-2-amina)(Cl ₂)] (Pd-5).....	72
Figura 24. Trifenilfosfina monosulfonada (TPPMS).....	79
Figura 25. Trifenilfosfina disulfonada (TPPDS).....	80
Figura 26. Tris(4,6-dimetil-3-sulfonatofenil)fosfina (TXPTS).....	81
Figura 27. Metanosulfonato de butilo.....	86
Figura 28. Metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol.....	87
Figura 29. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol.....	88
Figura 30. Trifluorometanosulfonimidato de 1-butil-3-metilimidazol.....	89
Figura 31. Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol.....	90

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Vías de formación de la especie paladio-hidruro (Pd-H).....	9
Ecuación 2. Formación especie paladio alcoxycarbonil por ataque de metanol.....	10
Ecuación 3. Reacciones de terminación para el metanol.....	14
Ecuación 4. Diferentes vías mecanísticas para la etapa de terminación en reacciones de carbonilación	15

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Tiempo vs. conversión para la reacción de metoxicarbonilación de estireno	96
Gráfico 2. Curvas de velocidad sobre ley de velocidad inicial para el complejo Pd-1.	128
Gráfico 3. Curva de velocidad vs. parámetros de Hammett para el complejo Pd-1.	129
Gráfico 4. Curva de velocidad vs. parámetros de Hammett para el complejo Pd-2.	131
Gráfico 5. Curva de velocidad vs. parámetros de Hammett para el complejo Pd-3.	133
Gráfico 6. Curva de velocidad vs. parámetros de Hammett para el complejo Pd-4.	136
Gráfico 7. Curva de velocidad vs. parámetros de Hammett para el complejo Pd-5.	139
Gráfico 8. (a) Gráfico tiempo vs. conversión sobre el efecto de la presión de CO. (b) Curva $\ln[\text{CO}]$ vs. $\ln v$ para obtener el orden parcial de CO. ..	142
Gráfico 9. (a) Gráfico tiempo vs. conversión sobre el efecto de la concentración de ácido <i>para</i> -toluensulfónico (<i>p</i> -TsOH). (b) Curva $\ln[\text{ácido}]$ vs. $\ln v$ para obtener el orden parcial de <i>p</i> -TsOH.	144
Gráfico 10. (a) Gráfico tiempo vs. conversión sobre el efecto de la concentración de catalizador. (b) Curva $\ln[\text{Pd}]$ vs. $\ln v$ para obtener el orden parcial del catalizador.	146
Gráfico 11. (a) Gráfico tiempo vs. conversión sobre el efecto de la concentración de sustrato. (b) Curva $\ln[\text{estireno}]$ vs. $\ln v$ para obtener el orden parcial del sustrato.	148

Gráfico 12. (a) Gráfico tiempo vs. conversión sobre el efecto de la concentración de metanol. (b) Curva $\ln[\text{MeOH}]$ vs. $\ln v$ para obtener el orden parcial de metanol.150