



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MASTER

Máster Química Sintética e Industrial

INMOVILIZACIÓN DE CATALIZADORES SOBRE SUPERFICIES INERTES DE VIDRIO

Autora: Laura Sanz Gutiérrez

Tutor: Juan Ángel Casares

RESUMEN

En este trabajo se describe la funcionalización de fibra de vidrio para soportar sobre ella ligandos N-dadores. Para ello se trata el vidrio en medio fuertemente ácido y en una primera etapa se funcionaliza con $(-O)_3SiCl$. Posteriormente este grupo se modifica para incorporar cadenas alifáticas conteniendo ligandos N-dadores.

Una vez funcionalizado el vidrio, puede ser usado como soporte para metales en distintos estados de oxidación, y como catalizador en fase heterogénea.

Se comprobará el funcionamiento y reciclabilidad del catalizador mediante su uso en reacciones de Stille y por último se realizarán reacciones de deshidrogenación con diferentes ligandos en el sistema LOHC piridina/pirimidina.

ABSTRACT

In this work we describe the functionalization of glass fiber to support N-donor ligands. For this purpose, the glass is treated in a strongly acid medium and in a first stage it is functionalized with $(-O)_3SiCl$.

Subsequently this group is modified to incorporate aliphatic chains containing N-donor ligands.

Once functionalized, the glass can be used as a support for metals in different oxidation states, and as a catalyst in heterogeneous phase.

The performance and recyclability of the catalyst will be tested by using it in Stille reactions and finally dehydrogenation reactions with different ligands in the LOHC pyridine/pyrimidine system will be performed.

ABREVIATURAS

Cat	Catalizador
DMF	<i>N,N</i> Dimetilformamida
Eq	Equivalentes
HPLC	High performance liquid chromatography
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
THF	Tetrahidrofurano
tht	tetrahydrothiophene
LOHC	Liquid Organic Hydrogen
Phen	Fenantrolina

ÍNDICE

RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ABREVIATURAS	VII
ÍNDICE	IX
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	1
OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	13
RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN	15
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	36
CONCLUSIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXO: ESPECTROS RMN E IR	47

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

En este trabajo se aborda la síntesis de complejos de cobre y paladio con fenantrolinas sustituidas con el objeto de obtener catalizadores inmovilizados para catalizar reacciones de acoplamiento cruzado y reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos. A continuación, se abordan los distintos aspectos que se han tratado.

DERIVADOS DE 1-10 FENANTROLINA

La 1,10-fenantrolina (phen) es un ligando ubicuo para la quelación de metales de transición. Los derivados de fenantrolina son precursores de una variedad de materiales funcionales, incluidos catalizadores de división de agua, materiales híbridos orgánico-inorgánicos, complejos metálicos funcionalizados, catalizadores para síntesis orgánica, materiales magnéticos, reactivos de transferencia de electrones, catalizadores de producción de hidrógeno inducidos por la luz, etc.

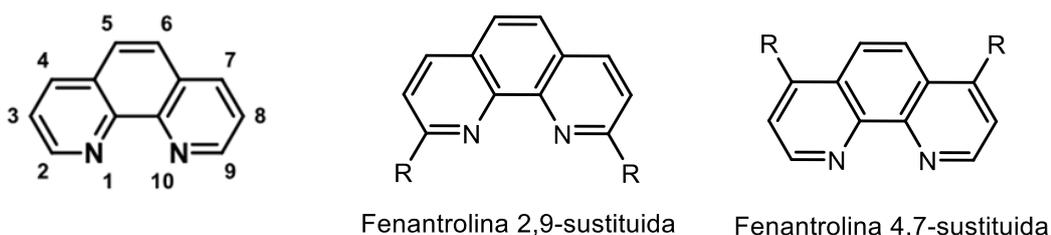


Figura 1. Posiciones y sustituciones más habituales de 1,10-fenantrolina.

La mayoría de los complejos de 1,10-fenantrolina que contienen metales están coloreados, debido a la presencia de transiciones electrónicas de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) o de ligando a metal (LMCT).

Se encuentra publicado un review con los avances en la química de los ligandos basados en fenantrolina en los últimos años.¹ La principal característica es que, a pesar de ser un ligando poco sigma dador, sus complejos son muy estables gracias a la estabilización del quelato (por la restricción estérica en la rotación del enlace NC-CN) y la mayor retrodonación π . Además de no ser excesivamente caro.

Históricamente, la mayor parte de la sustitución de 1,10-fenantrolina se ha producido en las posiciones 2 y 9, ya que son fáciles de modificar a partir del material de partida fenantrolina. Podemos decir que la activación de estas posiciones provoca impedimentos estéricos fuertes a la hora de coordinarse a metales.

La escasa síntesis de ligandos 4,7 disustituídos puede atribuirse a las dificultades tanto en la síntesis y purificación, así como a la baja solubilidad de los productos finales. Como ventaja de este tipo de ligandos 4,7 sustituidos con grupos dadores de electrones se observa que da lugar a una disminución de los niveles de energía LUMO, lo cual podría ser de interés ya que la presencia de orbitales LUMO bajos y la alta afinidad (mayor al ser un ligando bidentado) permite que la fenantrolina muestre mejor retrodonación π que otros ligandos N-dadores.²

Las características de los complejos metal-fenantrolina lo convierten en pilares idóneos para el desarrollo de catálisis basada en metales de transición. Un gran abanico de reacciones mediadas por catálisis con complejos de fenantrolinas han sido estudiados en los últimos años en particular con complejos de cobre.³

A continuación, se citan algunos ejemplos de catálisis con complejos de diferentes metales con fenantrolina: Oxidación de alcoholes⁴: Para ello se emplean diversos complejos de cobre, pero con presencia de oxígeno, lo que conlleva la formación de agua como subproducto, adición conjugada tipo Michael: empleando diversos catalizadores derivados de rutenio⁵, catálisis asimétrica⁶, oligomerización de etileno usando catalizadores de Fe con diversos ligandos N-dadores (fenantrolinas)⁷, catálisis fotoredox⁸.

COMPLEJOS DE COBRE Y PALADIO CON FENANTROLINA

Uno de los objetivos de este trabajo es anclar diferentes complejos de Cu y Pd sobre fibra de vidrio. Se pueden emplear diversos metales, pero por manejabilidad, disposición y siguiendo la línea de metales usados en el departamento decidimos emplear estos. Para ello primero realizamos un breve estudio sobre sus usos en catálisis y la formación de complejos con estos metales y su comportamiento, luego se llevará a cabo su síntesis y estudio de las nuevas fenantrolinas en este ámbito y finalmente la aplicación a sistemas de deshidrogenación.

Hay disponible una revisión de complejos de Cu con phen⁸ en la cual se explica que la estructura de los complejos de cobre depende tanto de la naturaleza del metal (estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación) como de la naturaleza de los ligandos (tamaño y características electrónicas).



Figura 2. Sustituyentes en complejos de cobre y fenantrolina. Esquema tomado de la referencia 8.

Para complejos de Cu(I) con un número de coordinación de 4 lo habitual es tener una disposición tetraédrica, mientras que la planocuadrada, pirámide de base cuadrada y octaedro distorsionado, son las geometrías comúnmente encontradas en complejos de Cu(II).⁸ Esta clase de intermedios son muy particulares por su uso como mediadores redox (Figura 3) y son empleados por ejemplo en células fotovoltaicas debido a sus propiedades fotoquímicas (Fuerte absorción en luz visible, estados excitados MLCT (transferencia de carga metal a ligando) de larga duración, propiedades redox ajustables, alta luminiscencia con rendimientos cuánticos elevados...)

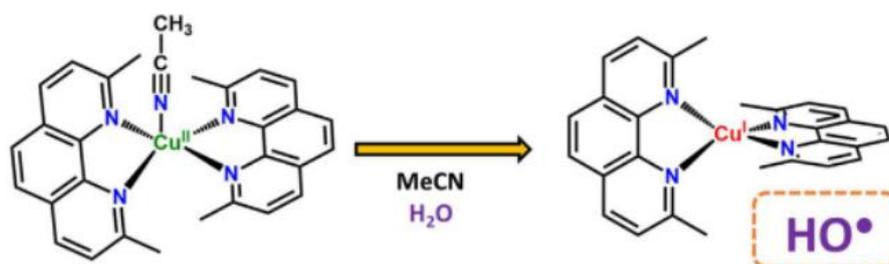
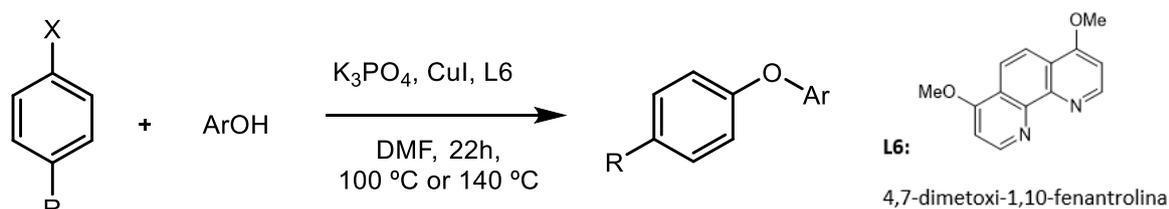


Figura 3. Proceso redox mediado por complejos derivados de Cu con 1,10-fenantrolinas. Esquema tomado de la referencia 8.

Encontramos un ejemplo de las 4,7-fenantrolinas en catálisis con Cu (las cuales van a ser utilizadas en este trabajo) tenemos como la 4,7-dimetoxi-1,10-fenantrolina (L6) (Ecuación 1) muestra un excelente rendimiento con CuI para la síntesis de una amplia gama de éteres de diarilo (hasta un 97%) a partir de yoduros de arilo y bromuros de arilo con fenoles utilizando K_3PO_4 .⁹



Ecuación 1. Crosscoupling.

En otra publicación, usando ligandos basados en fenantrolinas 2,9 sustituidas (con las que trabajaremos más adelante) estéricamente diferentes vemos como se pueden lograr distintas regioselectividades en una reacción de aminotilación catalítica simple (Figura 4).¹⁰

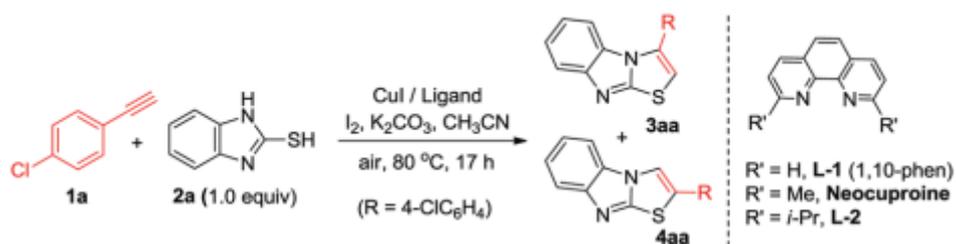


Figura 4. Aminotiolación catalítica. Esquema tomado de la referencia 10.

También tenemos ejemplos de catálisis con Pd(II)¹¹ como son las reacciones de oxidación aeróbica catalizadas por paladio que han sido el foco de aplicaciones industriales e investigación durante casi 60 años.¹²

Con paladio también encontramos ejemplos catalíticos clásicos como catálisis de copolimerización de CO con vinil-árenos usando la 1-10 fenantrolina (Figura 5).¹³

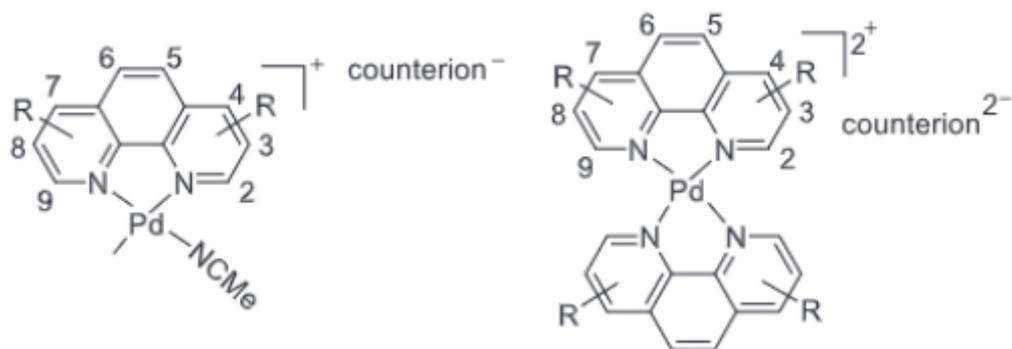


Figura 5. Estructura general de los catalizadores derivados de Pd(II) con 1,10-fenantrolina. Figura tomada de la referencia 13.

Estos complejos con fenantrolina se han empleado también en reacciones de cross-coupling, por ejemplo, en la reacción de Mizoroki-Heck coupling¹⁴ donde observamos el alto rendimiento de la reacción dada en la tabla x cuando se trabaja con la 1,10 fenatrolina como ligando en comparación con otros ligandos N-dadores (Figura 6).

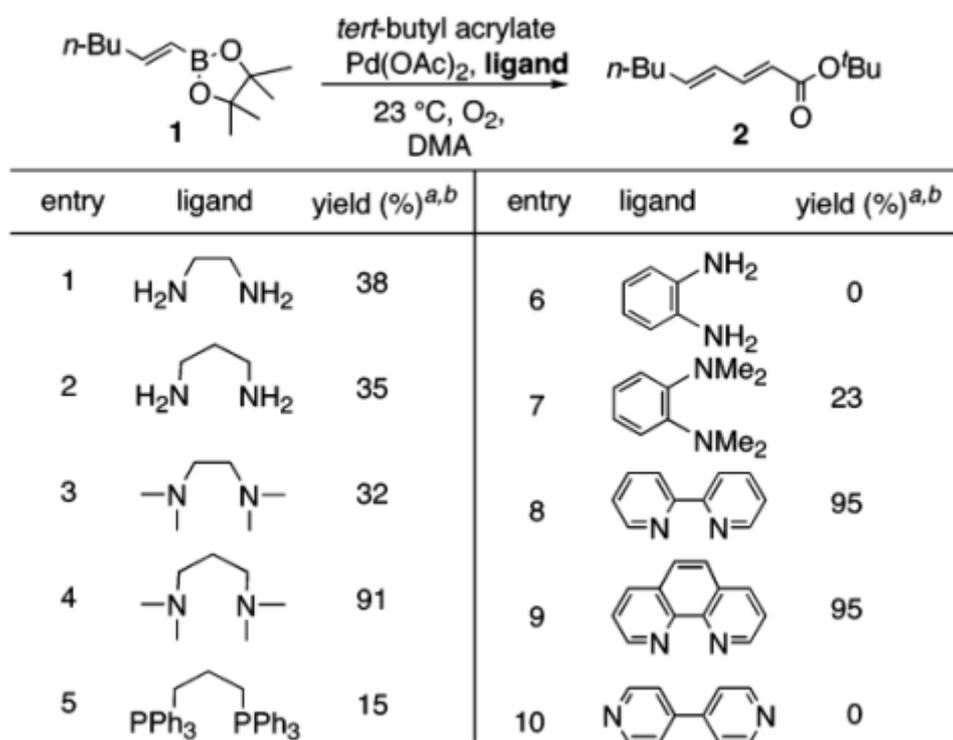


Figura 6. Efecto de los ligandos en la reacción de acoplamiento cruzado descrita sin uso de bases.

Figura tomada de la referencia 14.

CATÁLISIS SOPORTADA

La catálisis soportada se refiere a un proceso catalítico en el cual el catalizador está inmovilizado o soportado en un material sólido o soporte. Son ampliamente utilizados en la industria y en la investigación debido a sus numerosas ventajas sobre los catalizadores homogéneos (disueltos en una fase líquida). Algunas de las características y ventajas de la catálisis soportada respecto a la catálisis homogénea incluyen:

1. **Facilidad de separación:** El catalizador inmovilizado en el soporte se puede separar fácilmente del producto de reacción y el disolvente mediante filtración o sedimentación permitiendo así su reutilización. Esto facilita la purificación y recuperación del producto.
2. **Selectividad mejorada:** La catálisis soportada puede favorecer la selectividad hacia productos específicos, ya que los sitios activos están confinados o protegidos en la superficie del soporte.

3. Menor toxicidad: Algunos catalizadores homogéneos pueden ser tóxicos y difíciles de eliminar del producto final. Con la catálisis soportada, el catalizador no se disuelve en la fase líquida, lo que reduce el riesgo de contaminación.

Los soportes utilizados pueden ser una variedad de materiales, como sílice, alúmina, carbón activado, zeolitas, polímeros... La elección del soporte depende del tipo de catálisis requerida y las condiciones de reacción.

En resumen, la catálisis soportada es una estrategia eficiente y versátil para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores, lo que la convierte en una herramienta valiosa en la industria química y otras áreas relacionadas.

EL PROBLEMA DEL LEACHING

El "leaching" (lixiviación) es un problema que puede ocurrir en la preparación de sustratos o catalizadores funcionalizados, como los que se van a realizar en este trabajo de fin de master O-Phen-{Si}. Se refiere a la liberación o pérdida de los grupos funcionales o especies activas del material sólido en la fase líquida circundante (generalmente, el disolvente de la reacción). Esto puede ser problemático por varias razones:

1. Pérdida de actividad catalítica: Si los grupos funcionales o catalizadores activos se lixivian del sustrato o soporte sólido, se pierde la capacidad catalítica deseada, lo que afecta negativamente la eficiencia del proceso.
2. Contaminación del producto: los grupos funcionales lixiviados pueden contaminar el producto final o los productos de reacción, afectando a la pureza del producto deseado.
3. Inestabilidad del catalizador: La lixiviación de especies activas puede llevar a la degradación del catalizador o a cambios en su estructura, lo que disminuye la vida útil y la estabilidad del catalizador.
4. Pérdida de material: La lixiviación de grupos funcionales o especies activas también resulta en la pérdida de material, lo que puede ser costoso y poco sostenible en aplicaciones industriales.

Para evitar o reducir el problema de leaching, es importante elegir grupos funcionales o especies activas que sean adecuadamente inmovilizados al sustrato sólido. Se pueden utilizar técnicas de enlace químico fuerte o covalente para asegurar que los grupos funcionales permanezcan firmemente unidos al sustrato. Además, el uso de catalizadores heterogéneos con estructuras robustas y estables también puede ayudar a prevenir la lixiviación y aumentar la eficiencia catalítica.

En general, el diseño cuidadoso de los sustratos y catalizadores funcionales, junto con la optimización de las condiciones de reacción, pueden minimizar los problemas de leaching y mejorar el rendimiento de los materiales catalíticos funcionalizados.^{15,16}

Curiosamente, no hay muchos estudios publicados que hayan abordado la lixiviación. Sin embargo, como consecuencia del desarrollo de nuevos procesos para biorrefinerías, un número cada vez mayor de reacciones se realizan en medios líquidos y, por tanto, la estabilidad y reutilización de un catalizador sólido en esta situación representan un gran desafío.¹⁷

MECANISMOS LEACHING

No se han encontrado reviews donde se trate la lixiviación de complejos con ligandos inmovilizados, pero sí que se ha estudiado este problema dentro de la catálisis heterogénea.¹⁷

Es posible identificar varios mecanismos de desactivación causador por la lixiviación, lo cual es relevante cuando se utilizan catalizadores a granel, catalizadores soportados (tanto de soporte como de fase activa), así como catalizadores en fase mixta:

- Solubilización directa en el medio líquido: La mayoría de los óxidos, hidróxidos y carbonatos metálicos frecuentemente presentes en los catalizadores pueden ser ligeramente solubles en agua.¹⁸ Incluso si el grado de lixiviación es muy bajo, esto puede influir en el comportamiento catalítico y en la desactivación. Cuando se utilizan óxidos mixtos, se puede realizar una lixiviación selecta de uno de los componentes. Por ejemplo, las hidrotalcitas en agua disuelven selectivamente Mg.¹⁹
- Transformaciones químicas: El disolvente, o algunos ácidos o bases presentes en el medio, pueden reaccionar con los componentes del catalizador sólido formando especies solubles que posteriormente se disuelven. En presencia de agua, algunos óxidos pueden formar el correspondiente hidróxido, con mayor solubilidad. En el caso de reacciones de oxidación con metales inmovilizados, la lixiviación generalmente se debe a la solvólisis de los enlaces metal-oxígeno, a través de los cuales se une el sitio activo al soporte.²⁰ La lixiviación aumenta particularmente en el caso de especies de oxometales (por ejemplo, vanadilo, cromilo y molibdenilo). Cuando las zeolitas se utilizan en medio ácido, es común que se produzcan hidrólisis de enlaces Si-O-Al y se formen especies de Al octaédricas extraestructurales que se lixivian fácilmente.²¹ La lixiviación por transformación química es muy común cuando se utiliza ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico con óxidos metálicos que pueden formar sales solubles.

En resumen, la lixiviación de diferentes especies depende de varios factores en el medio de reacción: pH, potencial de oxidación, presencia de especies quelantes, temperatura y la presencia de iones.²²

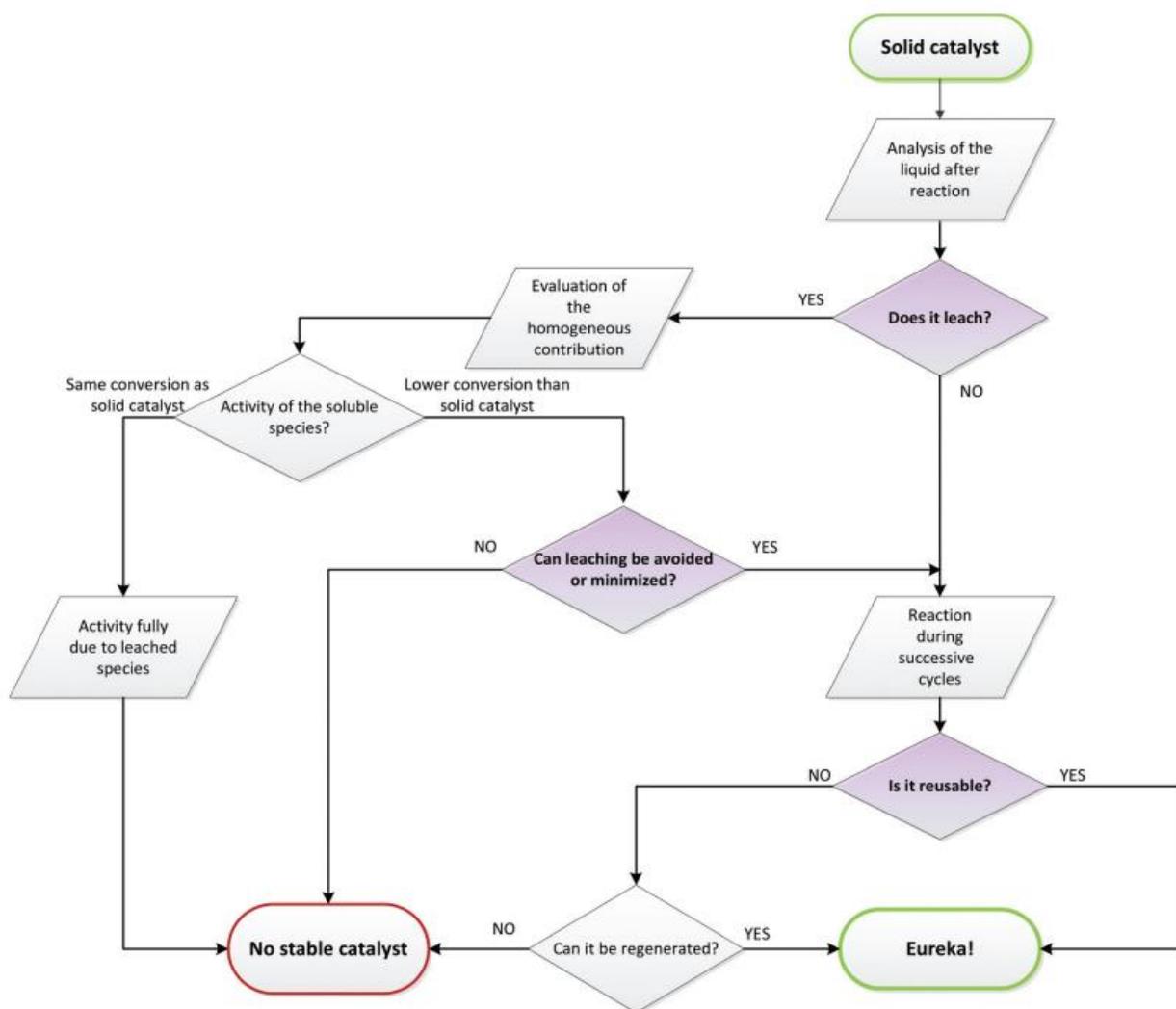
DETECCIÓN LEACHING

La detección del fenómeno de lixiviación es fundamental para comprender completamente el proceso de desactivación. Hay varias formas de realizar esta tarea, como se recoge en la Tabla 1. El primer método consiste en identificar la presencia de especies solubles. Diferentes factores pueden tener un impacto sustancial en esta determinación y, por tanto, deben tenerse en cuenta. El muestreo del líquido de reacción es extremadamente importante. Preferiblemente, la muestra debe tomarse directamente del medio de reacción en las condiciones de reacción pertinentes. Cuando esto no es factible, se pueden aplicar otras metodologías, por ejemplo, filtración en caliente o centrifugación. Cabe comentar que la modificación de la temperatura puede afectar la solubilidad de especies químicas, por lo que es posible que las especies lixiviadas puedan precipitar a la temperatura de muestreo y se malinterprete el fenómeno de lixiviación en los análisis posteriores. Incluso se ha informado que las especies solubles son las especies activas, pero la redeposición sobre el soporte tiene lugar después de completarse la reacción y regresar a temperatura ambiente.¹⁷

Approach	Measurements	Remarks
Chemical analysis of the liquid	Sampling of the reaction liquid and chemical analysis	Sampling needs to be representative of the real reaction situation. Analysis methods need to be sensitive enough.
Activity of the soluble species	Contacting the catalyst with the reaction medium, and activity measurement of the soluble species	The leached species do not necessarily have to be active.
Characterization of the used solid	Chemical, structural and textural analyses	Information is provided about different deactivation mechanisms, but the presence of leaching might be missed if lixiviation is limited.

Tabla 1. Detección del leaching en catálisis. Tabla tomada de la referencia 17.

Una vez comprendido esto, el siguiente diagrama de flujo de decisiones (Esquema 1) puede ayudar a evaluar y determinar la estabilidad y reciclabilidad de un catalizador sólido en medio líquido:



Esquema 1. Diagrama de flujo de decisiones. Esquema tomado de la referencia 17.

PALADIO Y CATÁLISIS SOPORTADA

La formación de enlaces carbono-carbono a través de reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio juega un papel crucial en la química sintética. Estas reacciones son generalmente catalizadas por complejos de Pd solubles. Sin embargo, la separación eficiente y posterior reciclado de catalizadores de metales de transición homogéneos sigue siendo un desafío científico y un aspecto de relevancia económica y ecológica.²³

Se han explorado varias estrategias para el reciclaje de catalizadores, incluida la catálisis en fase acuosa, en fase fluorada, el uso de líquidos iónicos y dispersiones coloidales, pero en particular catalizadores sólidos soportados, tanto en soporte orgánico como inorgánico. Desafortunadamente, la utilidad de algunos de estos conceptos a menudo se ve limitada por la lixiviación de metales o el deterioro del catalizador.²⁴

En el área de catalizadores heterogéneos para reacciones de Heck, Ying *et al.* reportaron nanopartículas de paladio soportadas en sílice mesoporosa, las cuales mostraron buena actividad para la reacción de acoplamiento de varios haluros de arilo con estireno o acrilato de butilo.²⁵ El reciclaje de este catalizador se vio obstaculizado por una aglomeración significativa de metal Pd.

Más adelante, un sistema modificado informado por Hagiwara *et al.* consistente en Pd(OAc)₂ inmovilizado en una fase líquida iónica soportada en sílice mostró propiedades mejoradas en términos de aglomeración de metales ya que el líquido iónico actúa como una capa protectora para el catalizador.²⁶ Sin embargo, una pequeña parte del líquido iónico y del catalizador metálico puede disolverse en el medio de reacción durante la reacción, especialmente cuando requieren temperaturas más altas y puede dar lugar a la formación de negro de paladio inactivo.

Por último, la sílice mesoporosa modificada que observamos en un artículo de Crudden la cual contiene especies de Pd molecular combina elegantemente una alta estabilidad química, una excelente actividad catalítica y una lixiviación de metales insignificante comprobada en la reacción de Suzuki-Miyaura.²⁷

En este trabajo se han investigado estructuras que contienen sílice funcionalizada, con sitios de unión de fenantrolina, que pueden usarse como ligandos heterogéneos para la inmovilización de especies de paladio (II) y catalizadores de metales de transición ya que la estabilidad de las especies metálicas inmovilizadas puede mejorarse mediante efectos sinérgicos que involucran interacciones metal-ligando e interacciones iónicas que involucran las especies iónicas injertadas covalentemente en la superficie del soporte de sílice y las especies de metal iónico.²⁴

SISTEMAS DE HIDROGENACIÓN/DESHIDROGENACIÓN

El hidrogeno es uno de los vectores de energía más limpios que hay en la actualidad. Sin embargo, debido a su baja densidad de energía volumétrica y su facilidad de explosión, su almacenamiento se considera un problema.²⁸

Se han investigado varios tipos de hidruros metálicos, complejos metálicos y compuestos orgánicos como almacén de hidrogeno. Particularmente son interesantes los compuestos orgánicos líquidos como portadores de hidrógeno (LOHC), que pueden tener una buena estabilidad, almacenarse durante mucho tiempo y transportarse fácilmente.²⁹

Un sistema LOHC se basa en la deshidrogenación catalítica de un líquido orgánico rico en hidrógeno, formando un compuesto pobre en H₂, que tras la hidrogenación catalítica puede regenerar el compuesto rico en H₂.

Las características para que una sustancia sea un buen transportador de hidrógeno se encuentran descritas en un review,³⁰ llegando a la conclusión de que la presencia de un átomo de nitrógeno en los sistemas LOHC basados en N-heterociclos puede reducir la entalpía de deshidrogenación e hidrogenación, por lo cual, tanto en el siguiente artículo de Milstein^{31 32}, como en este Trabajo de Fin de Máster se investigan sistemas LOHC N-heterocíclicos.

Como ejemplo tenemos la deshidrogenación e hidrogenación de metilpiperidinas catalizadas por Paladio.

El sistema 2-picolina/2-metilpiridina, que tiene una actividad teórica de almacenamiento de hidrogeno de 6,1% en peso, sin embargo, se forman pequeñas cantidades de productos secundarios (menos del 10%) (Figura 7).³³

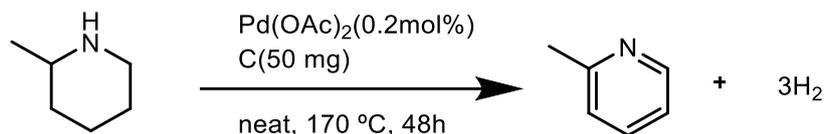


Figura 7. Deshidrogenación metil piperidina.

Tanto la deshidrogenación como la hidrogenación se lograron con excelentes rendimientos utilizando el mismo catalizador en condiciones suaves.³³

Esta reacción se puede producir mediante el siguiente mecanismo de β-H eliminación (Figura 8):

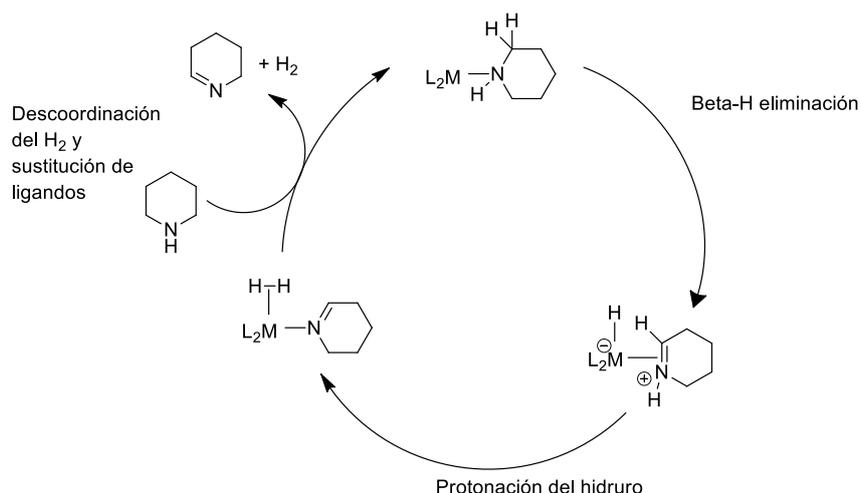


Figura 8. Posible ciclo catalítico deshidrogenación.

El sistema heterocíclico se une al metal por el N, el cuál sufre una eliminación a una vacante del metal. Este intermedio posee un hidrogeno mucho más ácido, el de la piperidina, al estar unido el N al metal, siendo así más fácil de deprotonar con una base; el intermedio puede ahora reaccionar de dos formas: la que nos interesa, un protón del medio (o el de la propia piperidina debido a su acidez) puede reaccionar con el hidruro metálico generando H₂ coordinado side-on, que se descoordinaría dando hidrogeno gas, una vacante de coordinación y piperidina deshidrogenada. Esta se puede sustituir por piperidina y volver a comenzar el ciclo.

La otra opción es que desde el intermedio puede darse la descomposición del catalizador (Figura 9).

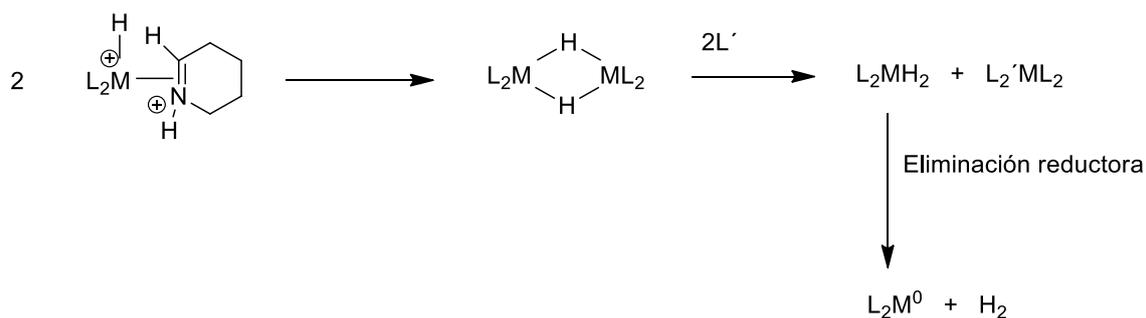


Figura 9. Descomposición del catalizador.

Este intermedio dado tras la β -H eliminación puede reaccionar con otra molécula análoga, generando el dímero que acabe conduciendo a una deshidrogenación reductora del metal, lo cuál en paladio es bastante común, impidiendo volver a iniciar el ciclo y llevando a la descomposición del sistema. Otra posible vía de reducción de Pd (II) a Pd (0) es mediante la eliminación del hidruro en forma de protón, dejando el par de electrones al centro metálico.

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El trabajo realizado en este Trabajo de Fin de Máster se ha desarrollado dentro del Grupo de Investigación Reconocido Catálisis y Polímeros (CyP) de la Universidad de Valladolid. Desde hace años este grupo dedica su investigación al estudio de la catálisis homogénea para la síntesis de moléculas de alto valor añadido y polímeros especiales con complejos de metales de transición.

En este contexto, para este proyecto se establece como objetivo principal la **inmovilización de catalizadores sobre superficies inertes de vidrio**. Para llevarlo a cabo se plantea el siguiente plan de trabajo.

1. **Síntesis de fenantrolinas 4,7 sustituidas.** Para ello se lleva a cabo una secuencia de síntesis descrita en bibliografía a partir de p-fenilendiaminas (adecuadamente sustituidas).

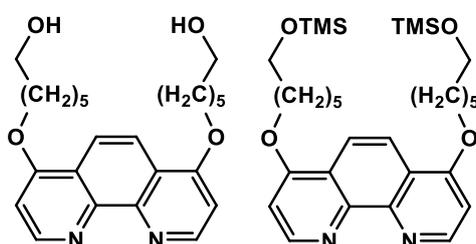


Figura 10. Fenantrolinas 4,7 sustituidas.

2. **Funcionalización de fibra de vidrio para soportar sobre ella ligandos N-dadores.**

Para ello sometemos a la lana de vidrio a un tratamiento con diferentes reactivos, anclando finalmente las fenantrolinas preparadas anteriormente.

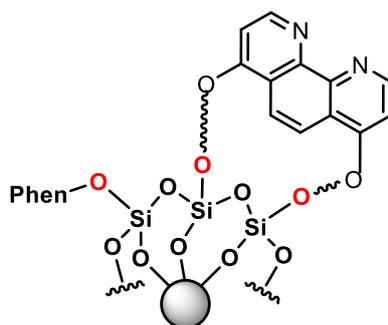


Figura 11. Fenantrolinas soportada sobre fibra de vidrio.

3. Síntesis de complejos de Cu, Ni y Pd. Estos complejos deben tener grupos lábiles fácilmente sustituibles para que puedan ser inmovilizados sobre la fibra de vidrio.

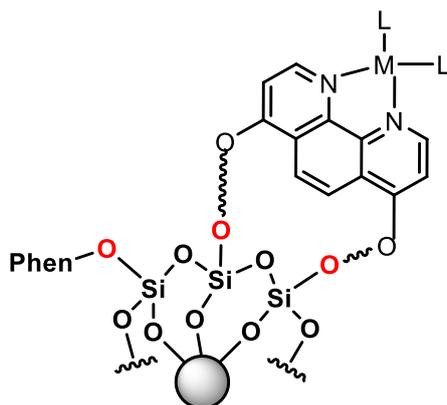


Figura 12. Complejos anclados sobre fibra de vidrio.

4. Ensayos catalíticos en fase líquida, sólida y gas.

-Realización de una prueba test del catalizador mediante la reacción de Stille para comprobar su funcionamiento y reciclabilidad.

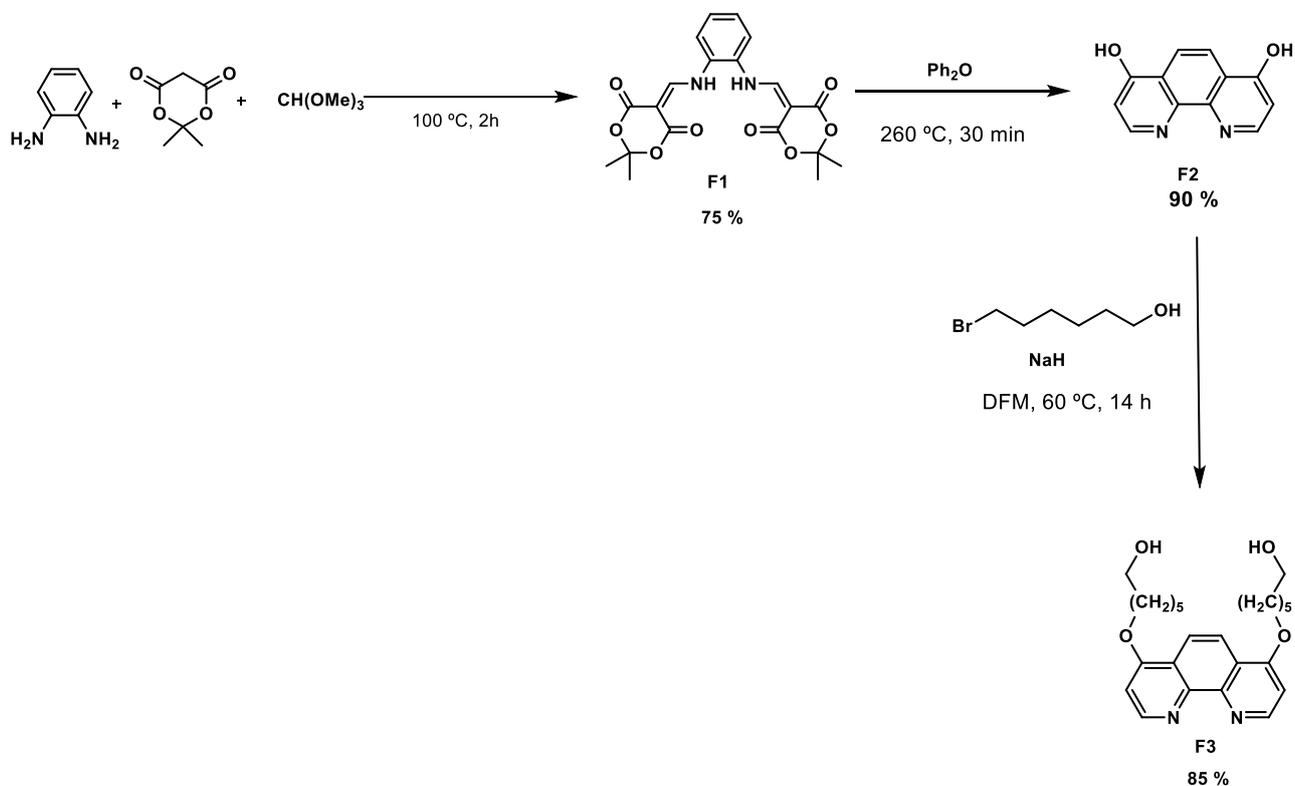
-Estudio del comportamiento de estos catalizadores en reacciones de deshidrogenación de líquidos orgánicos (LOCHs) como es la piperidina.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del trabajo experimental realizado durante este Trabajo Fin de Máster, así como su discusión, se van a presentar de acuerdo con el plan de trabajo establecido e indicado previamente en la memoria.

1. Síntesis de fenantrolinas 4,7 sustituidas.^{34,35}

Las fenantrolinas 4,7-sustituidas que se han usado posteriormente para anclarlas sobre la fibra de vidrio en este trabajo, se preparan a través de una síntesis consistente en varias etapas y descrita en bibliografía^{34,35}. La secuencia completa se representa en el Esquema 2.



Esquema 2. Esquema general de preparación de fenantrolinas 4,7 sustituidas.

En el primer paso se hace reaccionar la p-fenilendiamina con trimetil ortoformiato y con el ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona), a reflujo y bajo N₂, tras filtrar y lavar obtenemos el compuesto **F1** con un **75%** de rendimiento y sin la necesidad de realizar separación por cromatografía en columna de gel de sílice.

A continuación, añadimos el compuesto **F1** sobre difenil éter y dejamos reaccionar a 260 °C durante 30 minutos, se deja enfriar a 80 °C (no mucho más porque si no el difenil éter que no ha reaccionado

se solidifica y es más difícil de separar) se filtra bajo nitrógeno y se lava con acetona, hexano y éter, dando lugar a la fracción hidroxifenantrolina **F2**. Recuperamos las aguas de lavado y las concentramos generando una segunda fracción y un rendimiento total del **90%**.

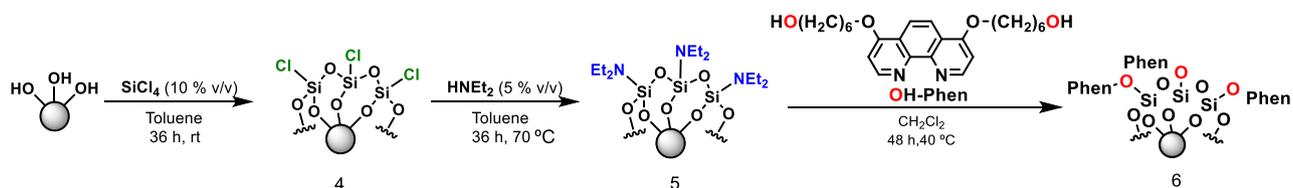
Por último, a una disolución de la hidroxifenantrolina anterior en DMF se le añade NaH y el haluro de alquilo correspondiente, lo cual provoca el desprendimiento de vapores de H₂. Tras 14 horas de agitación, se lleva a temperatura ambiente, se realizan las extracciones correspondientes con agua y acetato de etilo y se realiza una cromatografía en columna de gel de sílice en 1:10 AcOEt/Hexano, la cual se tiene que polarizar a 1:1 AcOEt/Hexano y por último a etanol debido a que nuestro compuesto se adhiere fuertemente a la sílice. A pesar de la dificultad de esta operación obtenemos un rendimiento del **85%**.

2. Funcionalización fibra de vidrio.³⁶

En el Esquema que aparece a continuación, se muestra la ruta de síntesis que se ha utilizado para preparar y funcionalizar la fibra de vidrio para después poder anclar los diferentes complejos de Cobre, Níquel y Paladio sobre ellas.

Antes de proceder a la funcionalización, la fibra de vidrio se lava con agua destilada y jabón, poniéndola al ultrasonidos durante 1h; después de aclarar con agua destilada varias veces, se repite el proceso de lavado con una disolución formada por H₂SO₄ 70% y H₂O₂ 30%. Tras los aclarados se calienta y se lleva a vacío para tenerla completamente seca.

Una vez preparada, la fibra de vidrio se trata en primer lugar con una disolución de SiCl₄ al 10% en tolueno destilado dando lugar, tras una serie de lavados para eliminar el tetracloruro de silicio, al compuesto **4**(Esquema 3).



Esquema 3. Esquema general de la funcionalización de la fibra de vidrio.

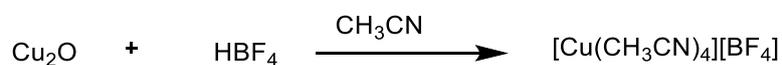
En un segundo paso, este compuesto se trata con una disolución de etilendiamina al 5% en tolueno destilado dando lugar a 5 después los correspondientes lavados.

Por último, a este reactivo prefuncionalizado se le trata con una disolución de la fenantrolina correspondiente en CH₂Cl₂ seco durante 2 días a 40°C. Tras los lavados y secados obtenemos la fibra de vidrio ya funcionalizada con un color rojizo, lista para el anclaje los diferentes complejos de metales de transición.

3. Síntesis de complejos con metales en diferentes estados de oxidación.

Síntesis Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo cobre(I) [Cu(CH₃CN)₄][BF₄].³⁷

Se hace reaccionar Cu₂O (previamente preparado en el laboratorio) con HBF₄, usando acetonitrilo como disolvente, la reacción sucede rápidamente, se lava y se filtra dando lugar a dos fracciones del complejo deseado con un buen rendimiento.



Ecuación 2. Síntesis de [Cu(CH₃CN)₄][BF₄].

Para su caracterización se lleva a cabo un IR (anexo 4), ya que su espectro de H¹ en este caso es trivial por su simetría. Podemos asignar la banda de tensión del triple enlace C-N (banda de simetría T₂) a la observada a 2342 cm⁻¹.³⁸

Síntesis Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo paladio(II) [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂.³⁹

Se hace reaccionar paladio metálico con (NO)(HBF₄), usando acetonitrilo como disolvente, tras 18 horas de agitación la disolución color negro amarillento desprende vapores anaranjados que

corresponde con el monóxido de nitrógeno liberado en la reacción, tras concentrar, filtrar y secar, se obtiene el compuesto deseado con buen rendimiento.



Ecuación 3. Síntesis Paladio tetraquis acetonitrilo.

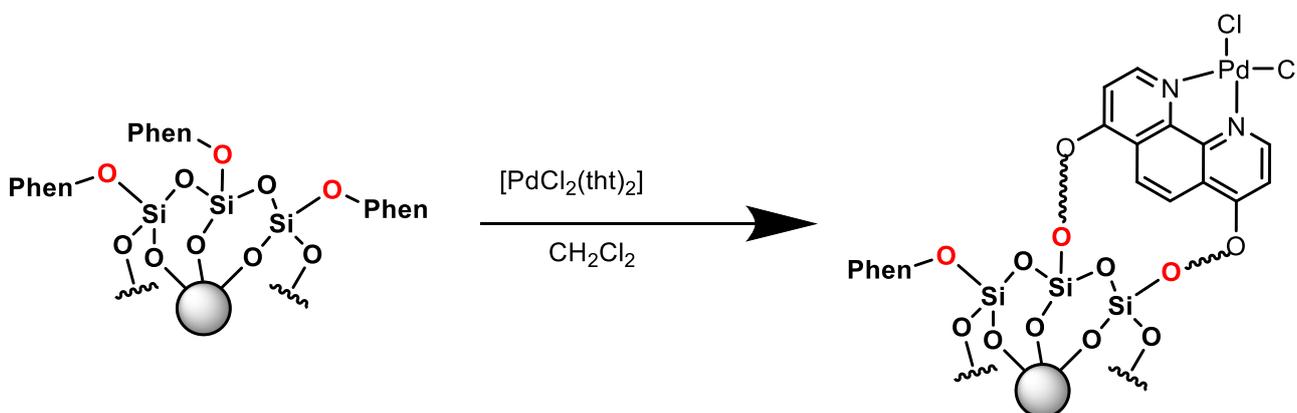
Para su caracterización se lleva a cabo un IR (anexo 4), ya que su espectro de H^1 en este caso es trivial por su simetría. Podemos asignar la banda de tensión del triple enlace C-N (banda de simetría E_u) a la observada a 2335 cm^{-1} .³⁸

El complejo de Cloruro de bis-tetrahidrotiofeno Paladio(II) $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ se encontraba previamente preparado en el laboratorio y el dibromodimetil etilen glicol Nickel(II) $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ es comercial.

4. Anclaje de los metales sobre la fibra de vidrio.

Anclaje Cloruro de bistetrahidrotiofeno Paladio(I) $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$.

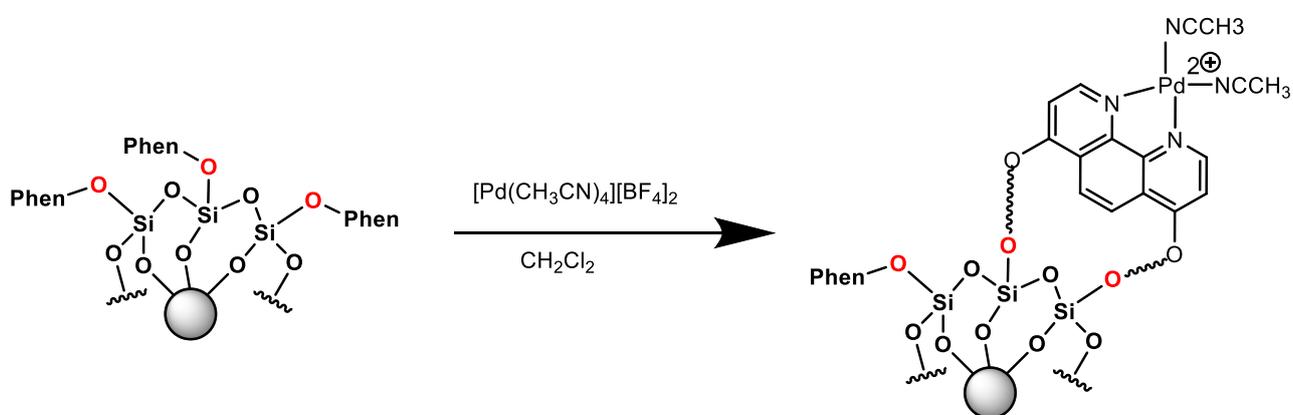
Se hace reaccionar la fibra de vidrio ya funcionalizada con el complejo de $\text{PdCl}_2(\text{tht})_2$ bajo nitrógeno, usando CH_2Cl_2 como disolvente (Ecuación 4), el cual toma un color verdoso al entrar en contacto con la lana de vidrio, tras 24h lavamos con CH_2Cl_2 varias veces obteniendo nuestra fibra de vidrio con un tono gris oscuro.



Ecuación 4. Esquema funcionalización fibra de vidrio con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$.

Anclaje Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo paladio(II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$

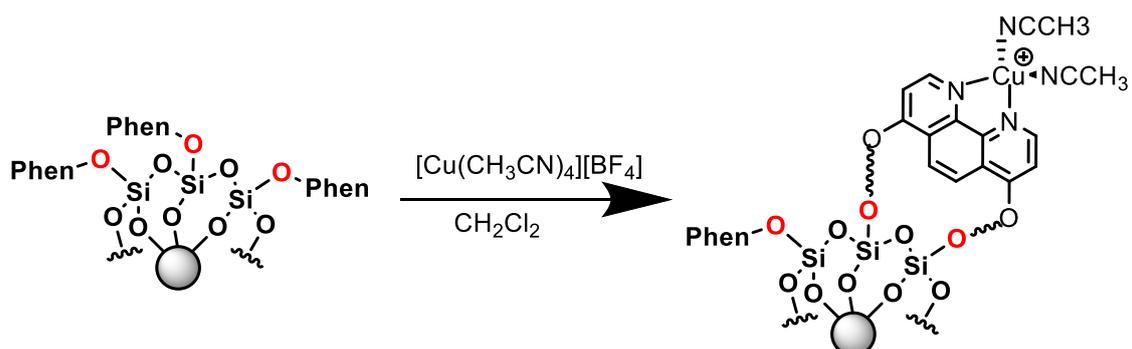
Se hace reaccionar la fibra de vidrio ya funcionalizada con el complejo de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ en la caja seca, usando CH_2Cl_2 como disolvente (Ecuación 5), el cual toma un color verdoso al entrar en contacto con la lana de vidrio, tras 24h lavamos con CH_2Cl_2 varias veces obteniendo nuestra fibra de vidrio con un tono gris oscuro.



Ecuación 5. Esquema funcionalización fibra de vidrio con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$.

Anclaje de Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo cobre(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$.

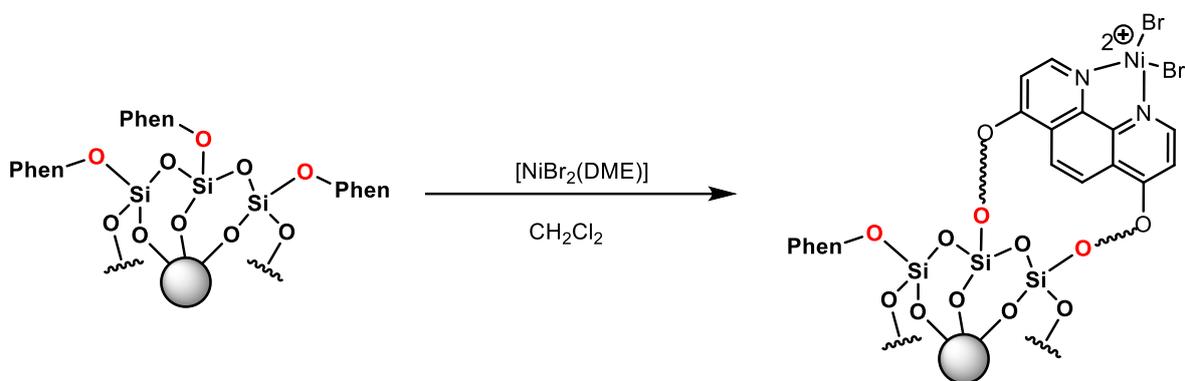
Se hace reaccionar la fibra de vidrio ya funcionalizada con el complejo de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ en la caja seca, usando CH_2Cl_2 como disolvente, el cual toma un marrón al entrar en contacto con la lana de vidrio, tras 24h lavamos con CH_2Cl_2 varias veces obteniendo nuestra fibra de vidrio con un tono gris claro.



Ecuación 6. Esquema funcionalización fibra de vidrio con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$.

Anclaje dibromo dimetil etilen glicol Nickel (II) $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$.

Se hace reaccionar la fibra de vidrio ya funcionalizada con el complejo de Níquel en la caja seca, usando CH_2Cl_2 como disolvente, el cual toma un marrón al entrar en contacto con la lana de vidrio, tras 24h lavamos con CH_2Cl_2 varias veces obteniendo nuestra fibra de vidrio con un tono gris claro.



Ecuación 7. Esquema funcionalización fibra de vidrio con $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$.

Estas muestras fueron enviadas a la Universidad de Burgos para ser analizadas por ICP-MS y ver el contenido en metal que hay soportado sobre cada una de ellas:

		mol/g
Cu	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$	0.0172
	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$	0.0174
Pd	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$	0.0221
	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$	0.0213
	$[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$	0.0218
	$[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$	0.0137
Ni	$[\text{NiBr}_2\text{DME}]$	0.0178
	$[\text{NiBr}_2\text{DME}]$	0.0179

Tabla 2. Concentración mol/g de los metales de los complejos anclados.

Se puede decir que, aunque aparentemente el Pd es el metal que se ha conseguido anclar con más éxito sobre la fibra de vidrio el orden de magnitud en todos es el mismo y teniendo en cuenta el margen de error la concentración sobre la fibra de vidrio es casi similar en todos.

5. Aplicación en reacciones de interés.

Una vez preparados los catalizadores se decide buscar una reacción test para comprobar su funcionamiento y reciclabilidad:

El paladio es uno de los metales de transición más utilizado como catalizador en las reacciones de acoplamiento C-C. Existen diferentes reacciones dependiendo del organometálico que se emplee, pero generalmente se puede representar de la siguiente manera:



Ecuación 8. Reacción general acoplamiento C-C.

Cuyo ciclo catalítico es el siguiente (Figura 13):

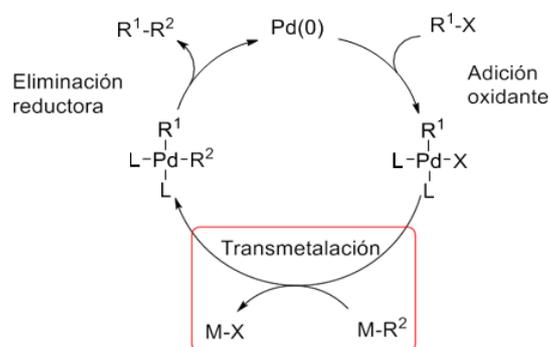
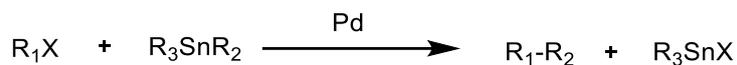


Figura 13. Ciclo catalítico general de una reacción que emplea un reactivo organometálico(M-R²).

E implica una adición oxidante, una transmetalación y una eliminación reductora para producir el producto acoplado y regenerar el catalizador.⁴⁰

En este trabajo de fin de máster nos centraremos en una de ellas:

La reacción de Stille es una reacción química de acoplamiento de un compuesto nucleofílico organoestánico con halogenuros de alquilo electrofílicos:



Ecuación 9. Reacción de Stille.

Esta reacción se ha convertido en un método atractivo en la síntesis orgánica moderna, principalmente debido a las ventajas de usar especies de trialquilorganoestaño ya que son fácilmente disponibles y estables al aire y la humedad y toleran muchos grupos funcionales, aunque son tóxicos.⁴¹ El mecanismo ampliamente aceptado es el ciclo catalítico presente en la figura 14.

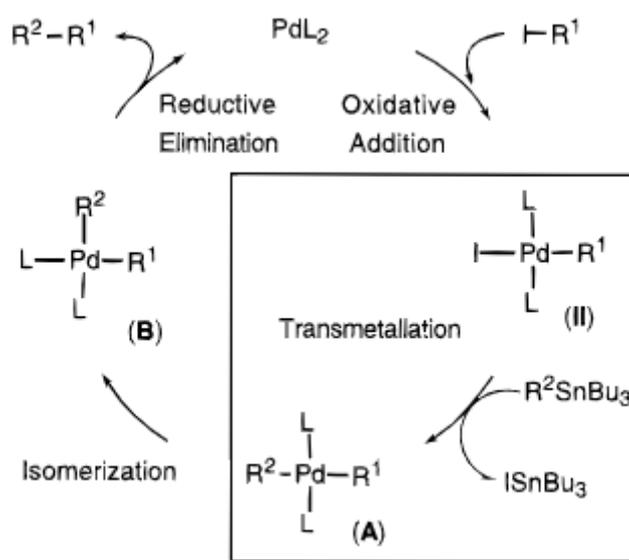
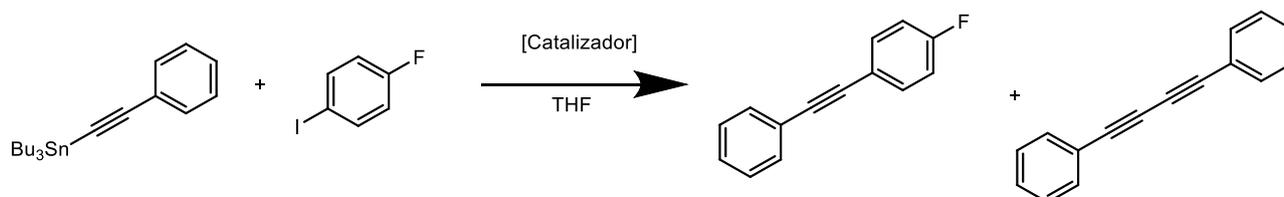


Figura 14. Ciclo catalítico reacción de Stille. Esquema tomado de la referencia 41.

Tanto la adición oxidante como los pasos de eliminación reductora son rápidos, en comparación con la transmetalación que es el paso determinante de la velocidad.⁴² Esta propuesta se ajusta a la observación de que la velocidad de reacción es de orden cero en el electrófilo (la adición oxidante tiene que ser rápida) y de primer orden en el estannano.⁴³

REACCIÓN DE STILLE

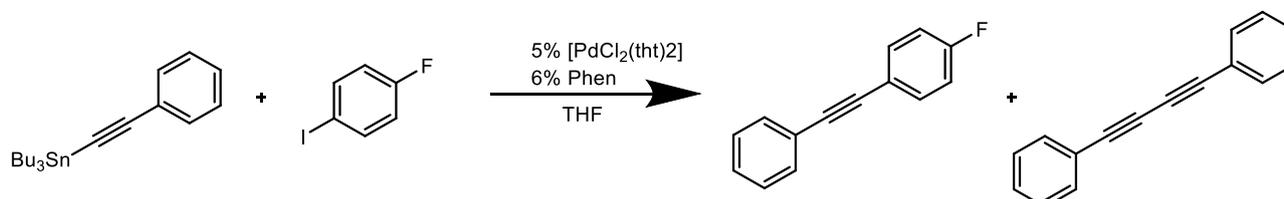
La reacción general que se va a estudiar se da entre tributil(feniletinil)estaño y 1-fluoro-4-iodobenceno en relación (1:1) con el fin de dar el producto de hetero acoplamiento C-C en presencia de diferentes catalizadores, tanto en disolución como sobre la fibra de vidrio anteriormente funcionalizada.



Ecuación 10. Esquema general reacción de Stille.

Catalizador preparado in situ con [PdCl₂(ttht)₂] y 1,10-fenantrolina.

Hacemos reaccionar 1eq del derivado de tributil estaño con 1eq 1-fluoro-4-iodobenceno en presencia de un 5% de [PdCl₂(ttht)₂] y un 6% de 1,10-fenantrolina actuando como catalizador.



Phen: 1,10-fenantrolina **Ecuación 11.** Esquema reacción de Stille con 1,10-fenantrolina.

Tras 24h se realiza un ¹⁹F RMN en CDCl₃ (Figura 15) en el cual aparecen 3 señales: A -64,44 ppm tenemos el derivado no caracterizado, a -112.83 obtenemos el producto de heteroacoplamiento buscado con un **22,5%** de rendimiento y a -116.30 tenemos el producto de partida (1-fluoro-4-iodobenceno). La presencia de estos productos se confirma mediante el espectro de GPC-masas.

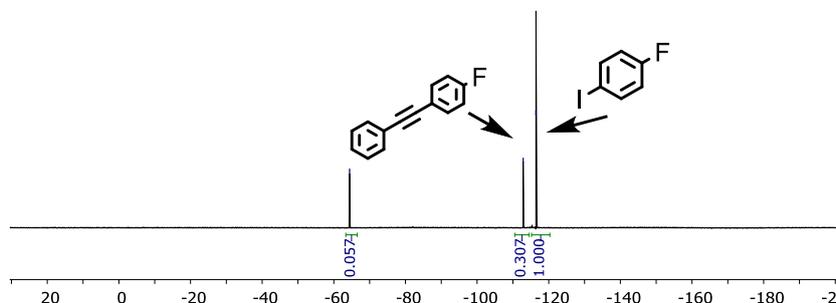
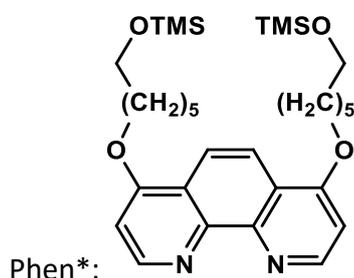
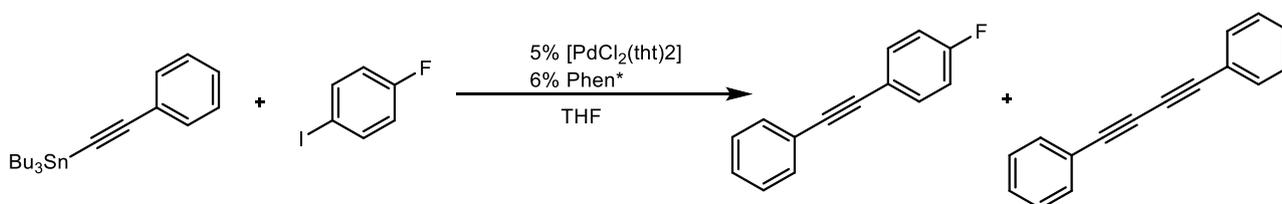


Figura 15. ^{19}F RMN en CDCl_3 reacción de Stille con 1,10-fenantrolina.

Catalizador preparado in situ con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ y un derivado de fenantrolina.

Hacemos reaccionar 1eq del derivado de tributil estaño con 1eq 1-fluoro-4-iodobenceno en presencia de un 5% de $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ y un 6% de un derivado de fenantrolina (con los mismos sustituyentes que anclado en la fibra de vidrio y con grupos sililo terminales para que tenga unas propiedades semejantes a la anclada) actuando como catalizador.



Ecuación 12. Esquema reacción de Stille con Phen*.

Tras 24h se realiza un ^{19}F RMN en CDCl_3 (Figura 16), en este caso, aparecen dos señales: a -112.68 el producto de acoplamiento con un rendimiento del **35,6%** y a -116.28 el producto de partida. Además, el espectro de GPC-masas confirma la presencia del producto de homoacoplamiento (1,4-difenilbutadieno), el cual no se puede ver mediante ^{19}F RMN.

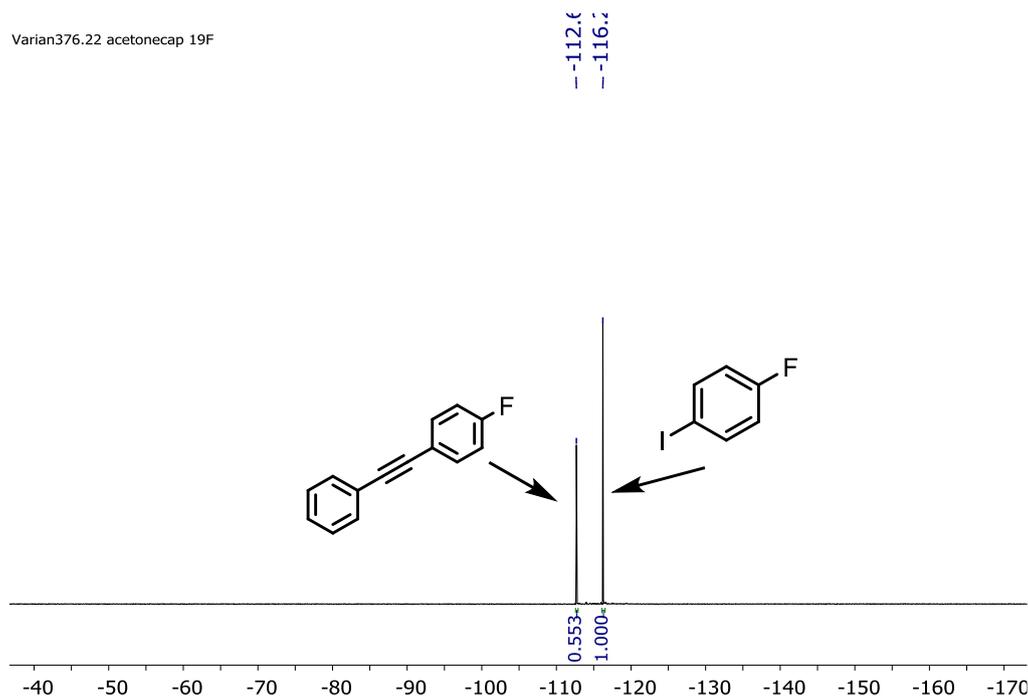
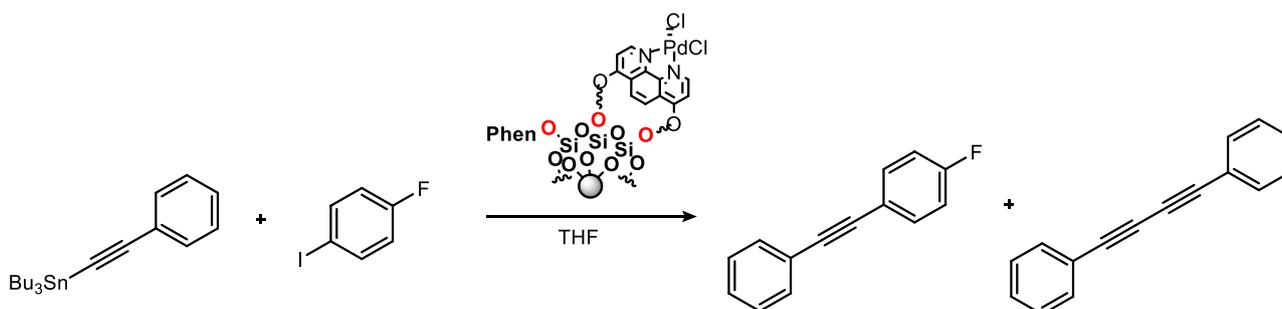


Figura 16. ^{19}F RMN en CDCl_3 reacción de Stille con fenantrolina*.

Catalizador de fibra de vidrio tratado con el complejo de $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$.

Hacemos reaccionar 1eq del derivado de tributil estaño con 1eq 1-fluoro-4-iodobenceno en presencia de 0.270 g de fibra de vidrio con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$.



Ecuación 13. Esquema reacción de Stille con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ anclado sobre fibra de vidrio.

Tras 24h se realiza un ^{19}F RMN en CDCl_3 (Figura 17), en este caso, aparecen dos señales: a -112,68 el producto de acoplamiento con un rendimiento del **37%** y a -116,28 el producto de partida. Además, el espectro de GPC-masas confirma la presencia del producto de homoacoplamiento, el cual no se puede ver mediante ^{19}F RMN.

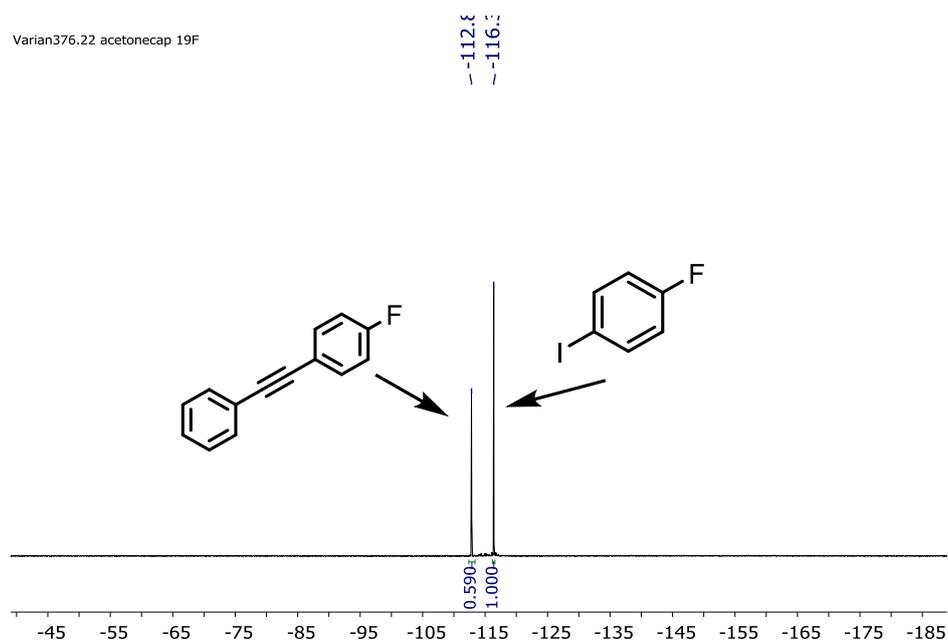


Figura 17. ^{19}F RMN en CDCl_3 reacción de Stille con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ anclado sobre fibra de vidrio.

TABLA RESUMEN

Observamos como el rendimiento aumenta ligeramente al anclar el complejo sobre la fibra de vidrio, aparte de no dar lugar a subproductos:

Complejo		Rendimiento	Subproducto
$[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$	In situ con 1,10-Fenantrolina	22,5%	No caracterizado
$[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$	In situ con Phen*	35,6%	Homoacoplamiento (1,4-difenilbutadiino)
$[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$	Anclado sobre fibra de vidrio	37%	No

Tabla 3. Resumen rendimientos y subproductos reacción de Stille.

A continuación, repetimos el experimento con las mismas cantidades sobre la fibra de vidrio con $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ ya utilizada en la reacción anterior para comprobar la reciclabilidad del catalizador. Este proceso se realiza 3 veces.

En todos ellos únicamente se observan 2 señales, la del heteroacoplamiento a -112.68 y la del 1-fluoro-4-iodobenceno a -116.28.

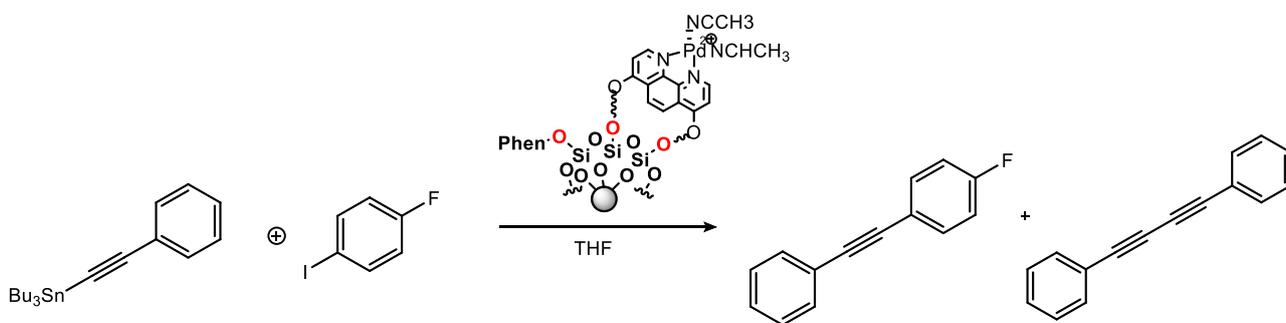
fibra de vidrio	tiempo	rendimiento
1er uso	24h	31,22%
2º uso	24h	25,10%
3º uso	24h	13,42%
4º uso	24h	12,82%
5º uso	24h	11,98%

Tabla 4. Rendimientos reacción de Stille con $[PdCl_2(tht)_2]$ anclado sobre fibra de vidrio.

Podemos comprobar como la fibra de vidrio va perdiendo capacidad de catálisis en cada uso hasta llegar un punto en el que se estabiliza, esto se debe a que se produce el fenómeno de leaching, se va liberando Paladio a la disolución, que se lava en cada uso y hace que vaya disminuyendo el rendimiento. A partir del tercer uso vemos como el rendimiento apenas cambia, lo cual quiere decir que estamos dejando de perder paladio.

Catalizador de fibra de vidrio tratado con el complejo de $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$.

Hacemos reaccionar 1eq del derivado de tributil estaño con 1eq 1-fluoro-4-iodobenceno en presencia de 0.270 g de fibra de vidrio con $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$.



Ecuación 14. Reacción de Stille con $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ anclado sobre fibra de vidrio.

Tras 24h se realiza un ^{19}F RMN en $CDCl_3$ (Figura 18), en este caso, aparecen dos señales: a -112,68 el producto de acoplamiento con un rendimiento del 30.79% y a -116,28 el producto de partida.

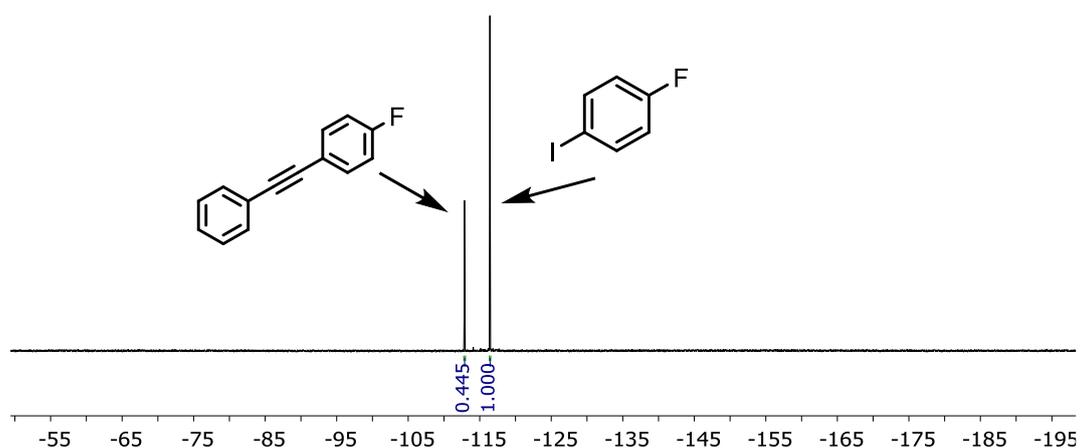


Figura 18. ¹⁹F RMN en CDCl₃ reacción de Stille con [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ anclado sobre fibra de vidrio.

PRUEBA DE LEACHING

A continuación, repetimos el experimento con las mismas cantidades sobre la fibra de vidrio ya utilizada en la reacción anterior (complejo de [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ anclado), y añadiendo un estándar interno para llevar un mejor control de los resultados de la reacción.

Tras una hora de reacción, aislamos la mitad de la disolución en otro Schlenk y la dejamos reaccionando en las mismas condiciones, pero sin la fibra de vidrio, así averiguaremos si la reacción se produce en disolución o en la superficie del catalizador.

Este proceso se realiza 4 veces.

		tiempo	conversión producto	conversión producto de partida
1 er uso	Fibra de vidrio	24h	0,2034	0,241
	Disolución	24h	0,225	0,216
2º uso	Fibra de vidrio	24h	0,153	0,365
	Disolución	24h	0,1688	0,2477

3 er uso	Fibra de vidrio	24h	0,0792	0,3906
	Disolución	24h	0,0832	0,3968
4 º uso	Fibra de vidrio	24h	0,0198	0,4698
	Disolución	24h	0,018	0,5814

Tabla 5. Experimentos reacción de Stille con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ anclado sobre fibra de vidrio.

Como observamos en la tabla, las reacciones que siguen su curso en disolución siguen siendo catalizadas, esto quiere decir que el paladio que se libera es el responsable de la catálisis, el que hay sobre la fibra de vidrio participa en menor medida.

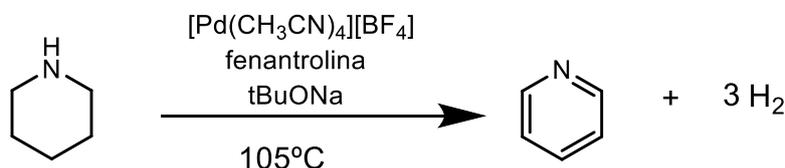
En conclusión, la fibra de vidrio libera el paladio, el cuál realiza la catálisis, pero una vez acabada la reacción la gran mayoría de este paladio vuelve a ser recogido por la fibra de vidrio, consiguiendo así que esta sea reutilizable y un método eficiente ya que no se necesita una posterior separación del catalizador.

DESHIDROGENACIÓN DE LA PIPERIDINA

Llevamos a cabo este experimento con diferentes catalizadores.

Como procedimiento general, en un Schlenk bajo N_2 añadimos la fenantrolina correspondiente (0.0105 eq) en cada caso y la piperidina (1 eq) la cuál actúa como disolvente, una vez disuelta, en la caja seca se añade el complejo de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ (0.01 eq) y $^t\text{BuONa}$ (0.0105 eq), siempre teniendo una relación 1:100 (complejo :piperidina).

Se pone el sistema a reflujo a 105°C durante 48h.



Ecuación 15. Esquema reacción de deshidrogenación piperidina.

Usando **1,10-fenantrolina (Figura 24)**:

Tras 48h de reacción se realiza un ^1H RMN en CDCl_3 , no observamos hidrógenos aromáticos en la zona que correspondería a la piridina, no se produce la deshidrogenación.

Usando **2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Figura 24)**:

Tras 48h de reacción se realiza un ^1H RMN en CDCl_3 (Figura 19) en el cuál podemos asignar los hidrógenos de la piridina: Observamos un triplete de triplete a 7.65 ppm perteneciente al Hc, y dos señales más anchas a 8.61ppm y 7.29ppm que pertenecen a Hb y Ha respectivamente. El resto de las señales pertenecen a la fenantrolina utilizada. No se observan señales de agua, con lo cual no se ha producido la oxidación por oxígeno atmosférico.

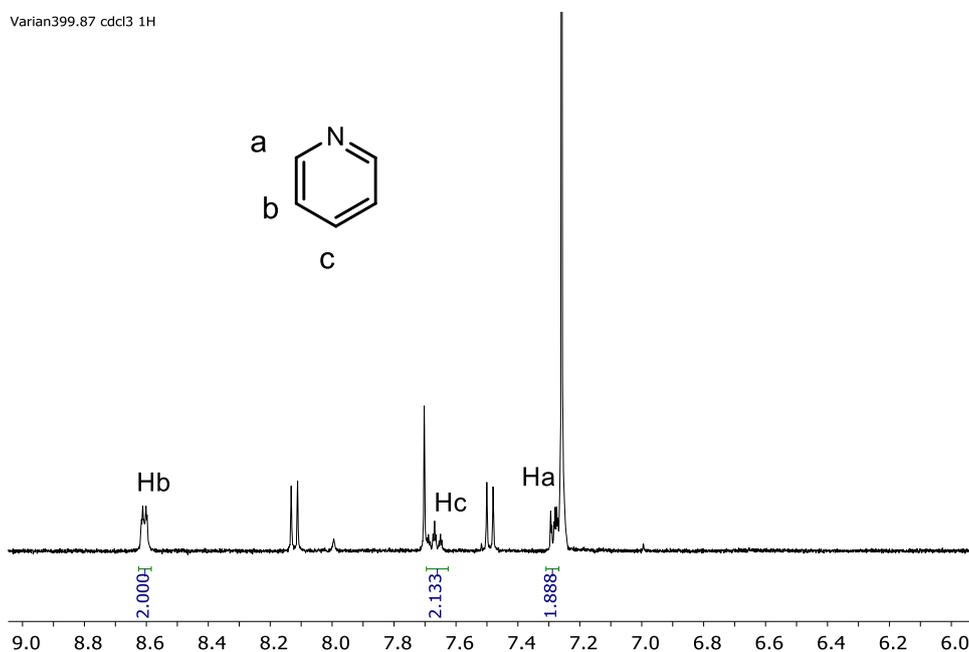


Figura 19. ^1H RMN en CDCl_3 reacción deshidrogenación piperidina con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

Comparando la integral de la piperidina con la de la fenantrolina que utilizamos, vemos que se encuentran en una relación 1:1 (piridina: fenantrolina), de este dato podemos decir que se forma una cantidad aproximada de 0.118 mmol de piridina.

Usando **2,9-bis(p-bromofenol)-1,10-fenantrolina (Figura 24)**:

Tras 48h de reacción se realiza un ^1H RMN en CDCl_3 (Figura 20) en el cuál podemos asignar los hidrógenos de la piridina: Observamos un triplete de triplete a 7.65 ppm perteneciente al Hc, y dos señales más anchas a 8.61ppm y 7.29ppm que pertenecen a Hb y Ha respectivamente. El resto de

las señales pertenecen a la fenantrolina utilizada. No se observan señales de agua, con lo cual no se ha producido la oxidación por oxígeno atmosférico.

Varian399.87 cdcl3 1H

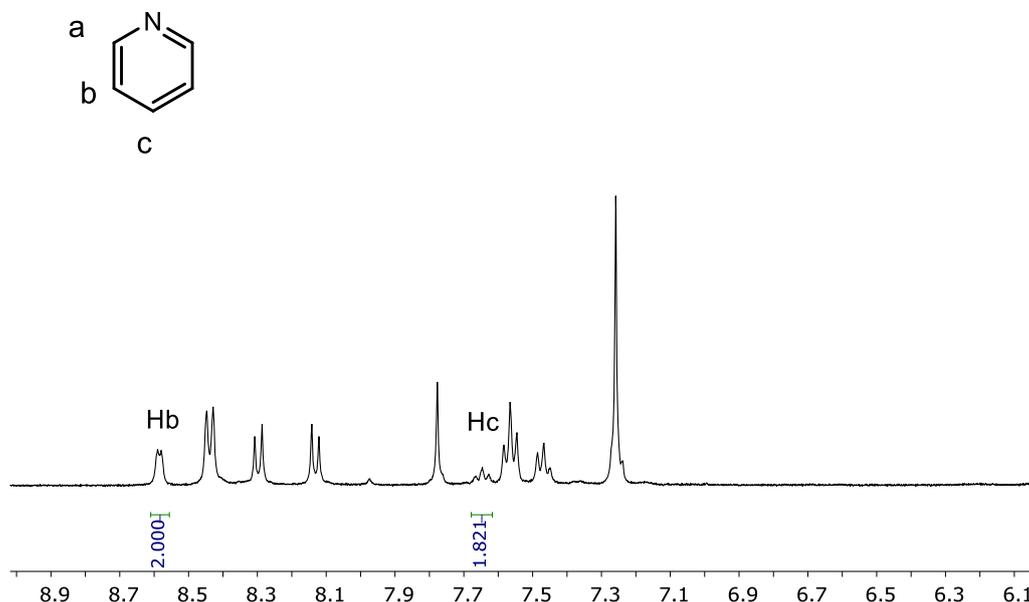


Figura 20. ¹H RMN en CDCl₃ reacción deshidrogenación piperidina con 2,9-bis(p-bromofenol)-1,10-fenantrolina.

Comparando la integral de la piperidina con la de la fenantrolina utilizada, vemos que se encuentran en una relación 3:1 (piridina: fenantrolina), de este dato podemos decir que se forma una cantidad aproximada de 0.354 mmol de piridina.

Usando **2,9-bis(p-(di-terc-butileter-fenil)-1,10-fenantrolina (Figura 24):**

Tras 48h de reacción se realiza un ¹H RMN en CDCl₃ (Figura 21) en el cuál podemos asignar los hidrógenos de la piridina: Observamos un triplete de triplete a 7.65 ppm perteneciente al Hc, y dos señales más anchas a 8.61ppm y 7.29ppm que pertenecen a Hb y Ha respectivamente. El resto de las señales pertenecen a la fenantrolina utilizada. No se observan señales de agua, con lo cual no se ha producido la oxidación por oxígeno atmosférico.

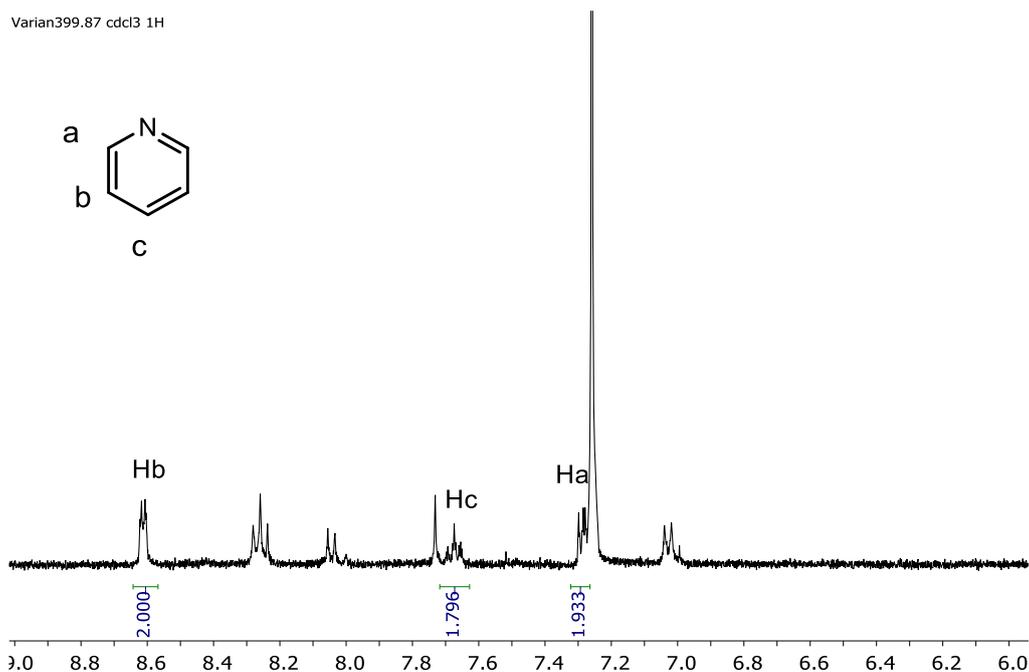


Figura 21. ¹H RMN en CDCl₃ reacción deshidrogenación piperidina con 2,9-bis(p-(di-terc-butileterfenil)-1,10-fenantrolina).

Comparando la integral de la piperidina con la de la fenantrolina utilizada, vemos que se encuentran en una relación 3:1 (piridina: fenantrolina), de este dato podemos decir que se forma una cantidad aproximada de 0.354 mmol de piridina.

En varias de estas reacciones de deshidrogenación se intentaron caracterizar los intermedios de reacción, es decir, la piperidina coordinada al paladio con la fenantrolina, y la misma, pero deprotonada, pero no pudo ser posible la asignación ya que obtenemos un gran número de señales por la pérdida de simetría del compuesto, además de que podemos intuir que no toda la fenantrolina del medio se encuentra coordinada, lo cual dificulta este análisis (Figura 22).

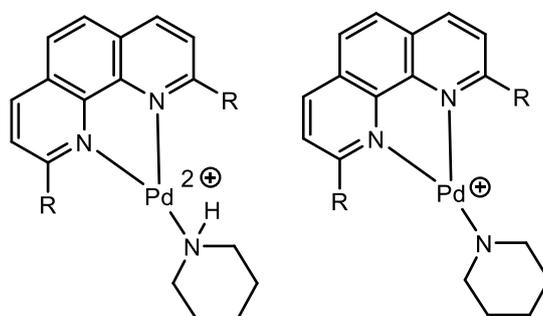


Figura 22. Complejos intermedios propuestos inicialmente para la reacción de deshidrogenación.

Realizamos el experimento utilizando el complejo de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ anclado sobre la fibra de vidrio:

En un Schlenk bajo nitrógeno se sitúa la fibra de vidrio ya funcionalizada y la piridina, seguidamente se lleva a la caja seca y se le añade el $^t\text{BuONa}$.

Tras 48h a reflujo de $105\text{ }^\circ\text{C}$ se realiza un ^1H RMN en CDCl_3 , pero en este caso no somos capaces de observar los H aromáticos de la piridina, no se ha producido la deshidrogenación, ya que como en la primera de estas pruebas, la fenantrolina soportada sobre la lana de vidrio, no está sustituida en las posiciones 2,9 y no produce ese impedimento estérico.

A la vista de estos resultados, se decide hacer un ensayo en blanco, es decir, siguiendo el mismo procedimiento, pero sin el uso de ninguna de las fenantronilas, siendo la reacción catalizada únicamente por el $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$.

Tras 48h de reacción, en las mismas condiciones se realiza un ^1H RMN en CDCl_3 (Figura 23) en el cual sí que se observan señales aromáticas correspondientes a la piridina, lo cual quiere decir que sí que ha tenido lugar la deshidrogenación.

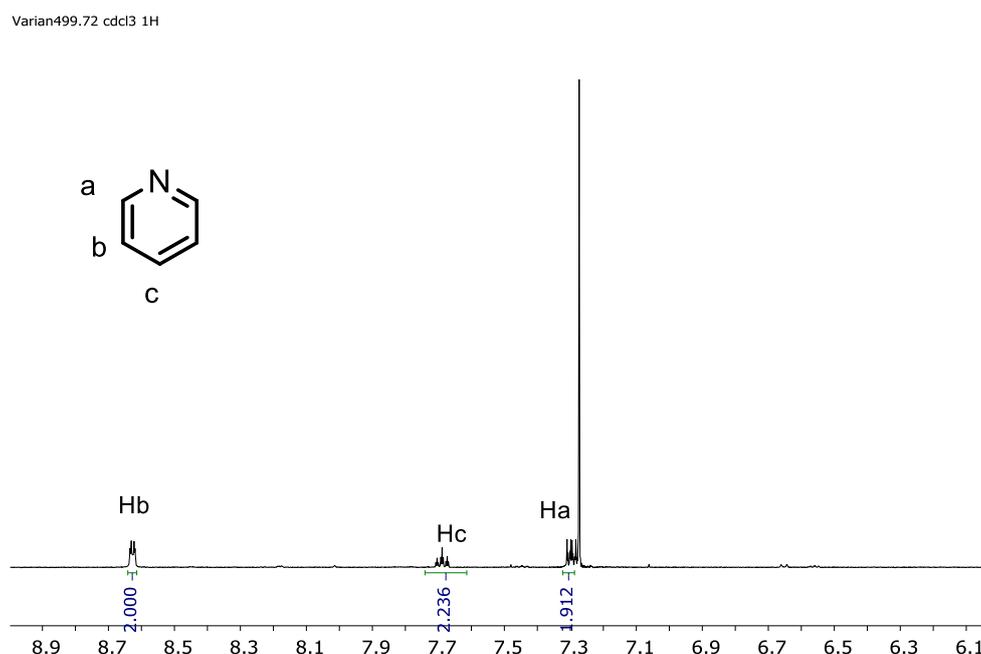


Figura 23. ^1H RMN en CDCl_3 reacción deshidrogenación piperidina sin fenantrolina.

Este experimento nos permite explicar los resultados anteriores:

El experimento realizado con la 1,10-fenantrolina sin sustituir no tiene lugar, debido a que este ligando secuestra muy bien la especie de paladio, bloqueando sus posiciones de coordinación.

Sin embargo, con el resto de fenantronilas 2,9 sustituidas y muy impedidas estéricamente, la reacción sí que tiene lugar, debido a que el gran impedimento estérico que producen sobre el centro

metálico hace que, en cierto punto de la reacción, este se descoordine quedando libre en disolución y pudiendo catalizar la reacción de deshidrogenación.

Es decir, que a mayor impedimento estérico, menor es la constante de formación/coordinación del complejo de paladio con la fenantrolina y el equilibrio estará más desplazado al paladio libre con la fenantrolina sin coordinar y con lo cual la reacción funcionará mejor, ya que con el experimento en blanco hemos concluido que el catalizador de la reacción es un complejo de Paladio(II) sin fenantrolina coordinada.

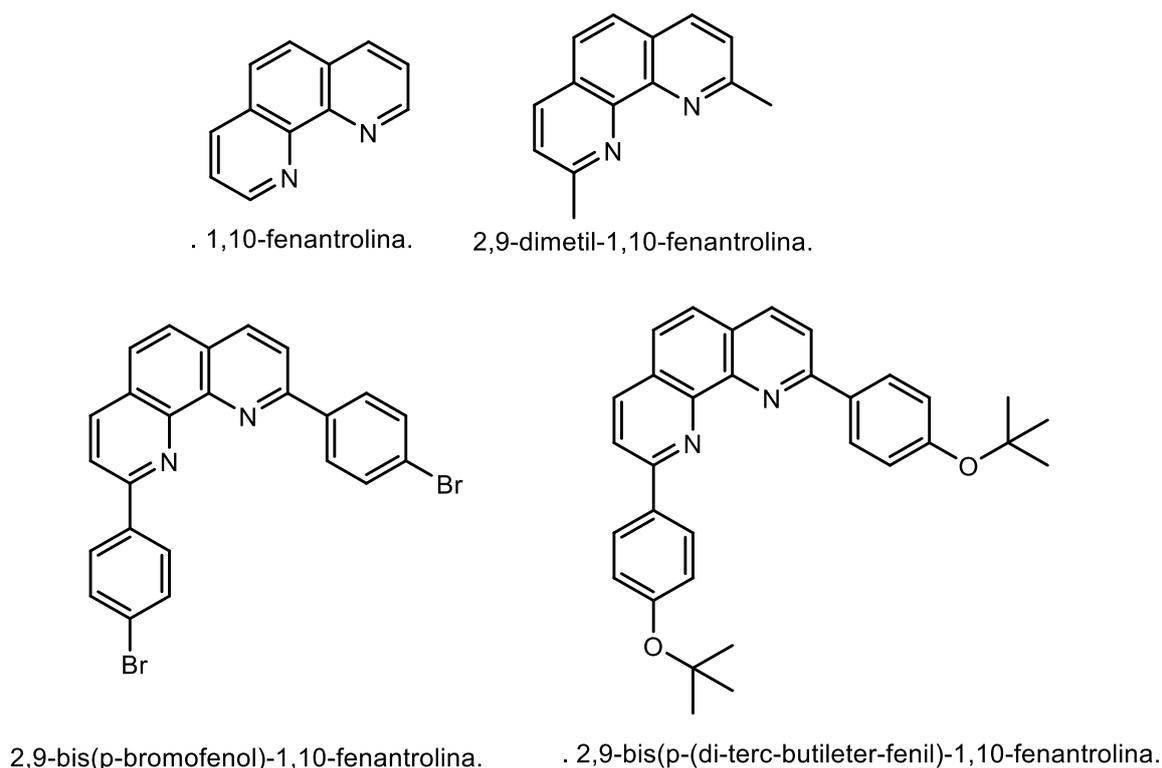


Figura 24. Fenantrolinas utilizadas.

TABLA RESUMEN

fenantrolina	mmol piridina formada	relación (piridina:fenantrolina)
1,10-fenantrolina	-	-
2,9-dimetil-1,10-fenantrolina	0.118	1:1
2,9-bis(p-bromofenol)-1,10-fenantrolina:	0.354	3:1
2,9-bis(p-(di-terc-butileter-fenil)-1,10-fenantrolina	0.354	3:1
[Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ anclado	-	-
Blanco	1.062	-

Tabla 6. Resumen fenantrolinas utilizadas y mmoles obtenidos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

La identificación y determinación estructural de todos los compuestos se llevó a cabo mediante espectroscopía de RMN, por espectroscopía de IR y en algunos casos espectrometría de masas.

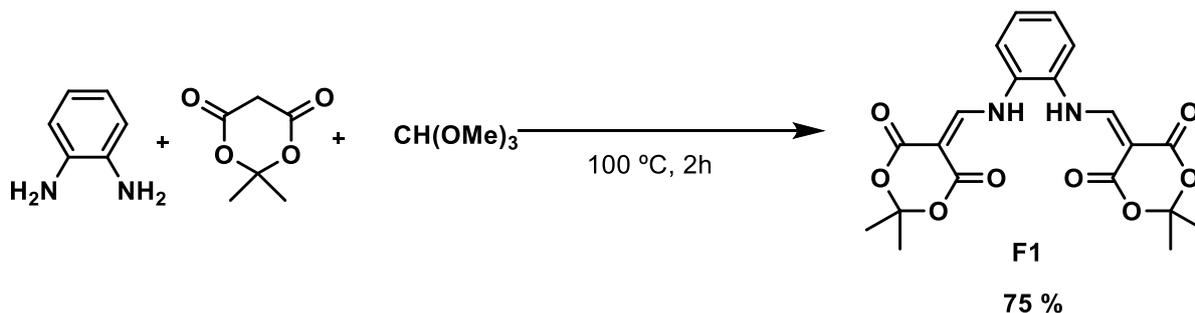
Las reacciones catalíticas de acoplamiento C-C, así como las de deshidrogenación se han llevado a cabo usando técnicas estándar de Schlenk, y se han seguido por espectroscopía de RMN de ^1H y ^{19}F .

1. Los espectros de ^1H , y ^{19}F RMN fueron registrados en los espectrómetros Agilent MR-500 y Bruker AV-400. El tratamiento de datos y procesamiento de los espectros se ha llevado a cabo usando el programa MestReNova.
2. Los espectros de IR fueron realizados por un espectrofotómetro Perkin-Elmer FTIR SPECTRUM Frontier con un accesorio CSI + ATR diamond accessory. La zona de registro está comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1} .

1. Síntesis de fenantrolinas 4,7-sustituidas.^{34,35}

Síntesis intermedio F1.

En un matraz de dos bocas de 500 mL secado en horno se añade trimetil ortoformiato (32 mL, 0,3 mol) y ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona) (5 g, 0.035 mol). El matraz se equipó con un condensador de reflujo y se dejó reaccionando bajo nitrógeno durante dos horas. La disolución roja resultante se enfrió ($\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$) y se agregó la fenilendiamina (1.6 g, 0.015 mol) gota a gota (reacción exotérmica), lo que condujo a la formación de un sólido amarillo. La mezcla se llevó a reflujo, se agitó enérgicamente durante una hora adicional y luego se enfrió a temperatura ambiente. El sólido resultante se filtró, se lavó con acetona fría (ligeramente soluble) y se secó, lo que proporcionó 4.76 g (76% de producto en forma de sólido amarillo claro y escamoso **F1**). Se caracterizó por su espectro de ^1H RMN (anexo 1).

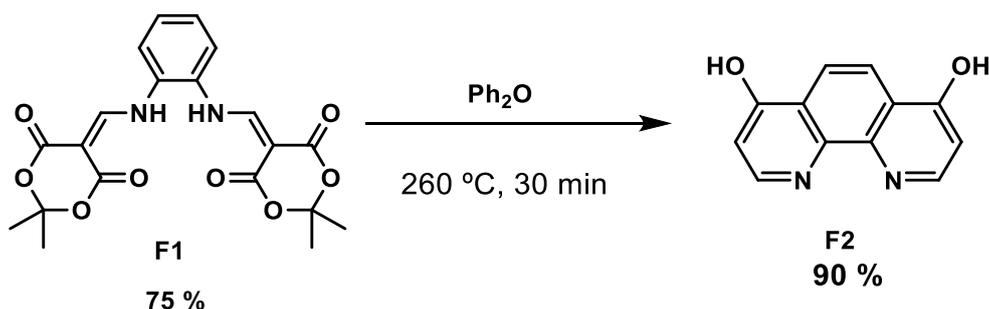


Ecuación 16. Paso 1 preparación de fenantrolinas 4,7 sustituidas.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 11.36 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 7.44 (m, 4H, all ArH), 1.77 (s, 12H, Me).

Síntesis intermedio F2.

Se cargó un matraz de tres bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo enfriado por aire con 99 mL de difenil éter, y se calentó a 260 °C. Durante la adición gota a gota de **F1** (4.1 g, 0.0097 mol), el matraz estaba abierto a presión atmosférica bajo un flujo de N₂. Cuando la adición se completó, la mezcla se llevó a reflujo (260 °C) durante 30 minutos. A continuación, se dejó enfriar hasta 80 Cº, y el precipitado se aisló mediante filtración a vacío y se lavó con acetona hasta que el filtrado quedó incoloro. El producto se lavó adicionalmente con exceso de hexano y éter dietílico. El secado mediante filtración a vacío proporcionó 1.85 g (90%) de un fino polvo marrón oscuro **F2**. Se caracterizó por su espectro de ¹H RMN (anexo 2).



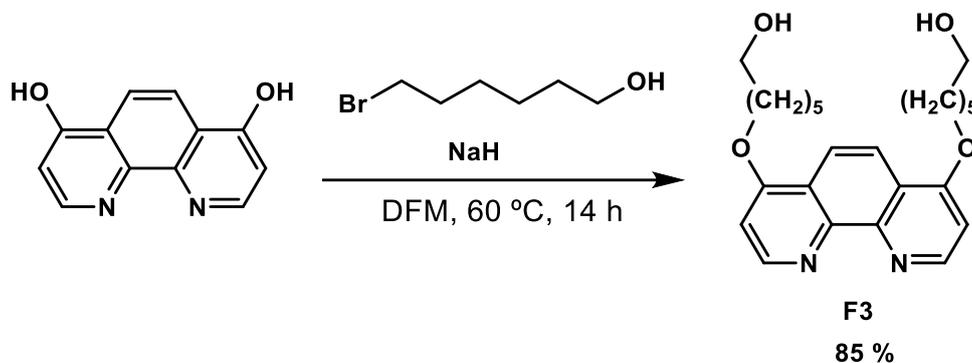
Ecuación 17. Paso 2 preparación de fenantrolinas 4,7 sustituidas.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.35 (t, 2H, Ar), 7.12 (t, 2H, Ar), 7.103 (d, 2H, Ar).

Síntesis intermedio F3.

A una disolución de la hidroxifenantrolina correspondiente (1 mmol) en DMF (5 mL), se agregan NaH (3 mmol) y el haluro de alquilo (2.2 mmol). La mezcla resultante se agitó durante toda la noche a 60 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo. La combinación de las fases orgánicas se lavó con agua, solución salina, se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y luego se concentró a vacío. El residuo se sometió a cromatografía en columna con gel de sílice (230e400 mesh) eluyendo con 5% de acetato de etilo en hexano para

obtener el compuesto deseado (0.35 g, 85% rendimiento) **F3**. Se caracterizó por su espectro de ^1H RMN (anexo 3).



Ecuación 18. Paso 3 preparación de fenantrolinas 4,7 sustituidas.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 9.25 (d, 2H, ArH), 8.24 (s, 2H, ArH), 7.10 (d, 2H, ArH), 4.34 (t, 4H), 3.72 (t, 4H), 2.05 (m, 4H), 1.66 (m, 8H), 1.56 (m, 4H).

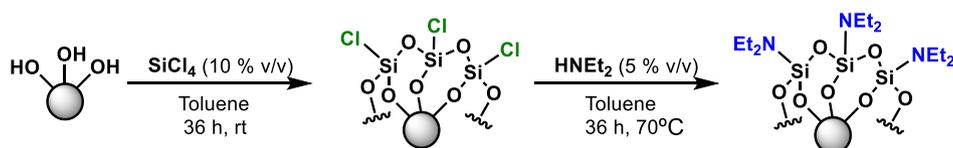
2. Preparación de los sustratos funcionalizados O-Fen-{Si} en fibra de vidrio.

Preparación de la muestra. Los sustratos de vidrio se lavan primero remojándolos en una solución de jabón e introduciéndolos al ultrasonidos durante 1 hora, a continuación, se lavan repetidamente con agua desionizada y se tratan con una mezcla que contiene H_2SO_4 70% y H_2O_2 30% durante tres horas (precaución ya que esta disolución es altamente explosiva), se lava repetidamente con agua desionizada y, finalmente se calientan en un horno a 120 °C durante la noche y se secan a vacío durante 30 minutos.

Funcionalización de la muestra. Se basa en la hidrólisis de grupos $[\text{Si}]\text{-NEt}_2$ anclados en la superficie de óxidos inorgánicos con los grupos hidroxilo terminales $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-R}$.³⁶

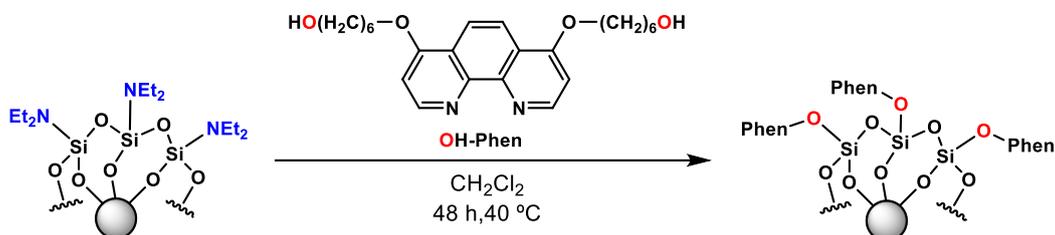
La funcionalización de la superficie se logró colocando los sustratos limpios previamente preparados en una disolución recién preparada de SiCl_4 en tolueno (10% en volumen) durante 36 horas con

agitación continua bajo atmosfera de nitrógeno. Después, la fibra de vidrio se lavó varias veces con tolueno seco y desoxigenado para eliminar el exceso de SiCl_4 que no haya reaccionado. Después del secado, los sustratos se trataron con una disolución recién preparada de HNEt_2 en tolueno (5% en volumen) y se dejó reaccionando durante 36 horas bajo atmosfera de nitrógeno antes de ser limpiada con tolueno 3 veces. Después de todo el proceso, los sustratos se secaron a vacío a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar completamente el tolueno de la superficie.¹



Ecuación 19. Procedimiento funcionalización fibra de vidrio.

Los sustratos prefuncionalizados fueron finalmente tratados con una disolución de 6,6'-((1,10-fenantrolina-4,7-diyl)bis(oxy))bis(hexan-1-ol) en CH_2Cl_2 (10.0 mg en 5 mL) agitando durante dos días a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Después de la reacción, se lavaron repetidamente con CH_2Cl_2 seco y se secaron a vacío.



Ecuación 20. Anclaje fenantrolina sobre fibra de vidrio.

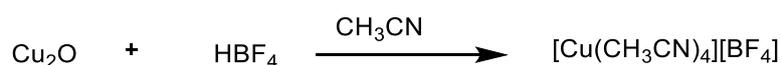
3. Síntesis de complejos con metales en diferentes estados de oxidación.

*Síntesis Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo cobre(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$.*³⁷

¹ SiCl_4 , HNEt_2 and Toluene were degassed by the Freeze-Pump-Thaw method prior to their use.

Este complejo es comercial y se encuentra descrito en numerosos estudios, su síntesis se llevó a cabo de la misma forma que se describe en ellos.

En un Erlenmeyer de 250 mL el óxido de cobre II (4 g, 28 mmol, 1 equiv) se disuelve en CH₃CN (80 mL). A continuación, se añade gota a gota HBF₄ al 50% de concentración (74 mmol, 2.5 equiv). La reacción se agita a temperatura ambiente y el producto resultante se filtra, se lava con éter y etanol, y se seca para obtener 7.39 g (83.87 %) de producto como un sólido azul claro.

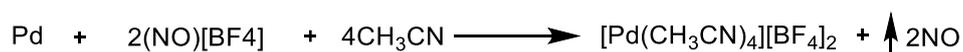


Ecuación 21. Síntesis cobre tetraquis acetonitrilo.

Síntesis Tetrafluoroborato de tetraquis-acetonitrilo paladio (II) [Pd(CH₃CN₄)] [BF₄]₂.³⁹

Este complejo es comercial y se encuentra descrito en numerosos estudios, su síntesis se llevó a cabo de la misma forma que se describe en ellos.

En un Schlenk de 100 mL, se prepara una disolución de Pd (0) (0.5 g, 4.498 mmol, 1eq) y (NO)[BF₄] (4.1 g, 9.397 mmol 2 eq) en CH₃CN seco y destilado (50 mL) bajo atmosfera de N₂. Se agrega éter para precipitar el producto. A continuación, el producto resultante se filtra bajo N₂ y se evapora a vacío para obtener el compuesto con un buen rendimiento 62.09 %.



Ecuación 22. Síntesis [Pd(CHCN)₄][BF₄]₂.

4. Funcionalización de metales en la fibra de vidrio.

En la caja seca, se coloca el complejo (0.27 mmol) en un Schlenk con fibra de vidrio (10 g) y se mezcla con CH₂Cl₂ durante 24 horas. A continuación, se lava la fibra de vidrio repetidamente con CH₂Cl₂ seco y se seca a vacío.

5. Reacción de Stille.

En un Schlenk de 25 mL, se prepara una disolución de tributil(feniletinil)estaño (188 µL, 0.51 mmol, 1eq) y 1-fluoro-4-iodobenceno (59 µL, 0.51 mmol, 1eq) en THF seco (2 mL) bajo atmosfera de nitrógeno. A continuación, se añade el catalizador de complejo de paladio al 5% (0.0255 mmol) y 6% (0.031 mmol) de fenantrolina o la fibra de vidrio funcionalizada (0.270 g). La mezcla de reacción se agita a 60 °C durante 48 horas. Se analiza mediante ¹⁹F RMN.

6. Deshidrogenación de piperidina.

En un Schlenk de 25 mL, se prepara una disolución de la fenantrolina correspondiente (0.118 mmol, 0.0105 eq) en piperidina seca (1.12 mL, 11.3 mmol, 1eq) bajo atmosfera de nitrógeno. A continuación, en la caja seca, se añade el complejo (50 mg, 0.113 mmol, 0.01 eq) y tBuOK (11.3 mg, 0.118 mmol, 0.0105 eq) al Schlenk. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente y se lleva a reflujo a 105 °C durante 48 horas. Se analiza mediante ¹H RMN.

CONCLUSIONES

Del Trabajo de Fin de Máster expuesto en esta memoria se puede concluir:

- Se han preparado diversos catalizadores inmovilizados sobre fibra de vidrio y se ha comprobado que las concentraciones de los diferentes metales anclados son similares.
- Se ha comprobado que los experimentos en los que se han usado catalizadores anclados sobre fibra de vidrio dan lugar a menos subproductos.
- La fibra de vidrio va perdiendo capacidad de catálisis con su reutilización debido al fenómeno de leaching, hasta que llega un punto en el que se estabiliza.
- Se ha comprobado que el paladio que se libera por leaching es el responsable de la catálisis.
- Se produce la deshidrogenación de la piperidina. La catálisis se da por el paladio liberado por descoordinación de la fenantrolina y es mayor, cuanto mayor sea el impedimento estérico de la fenantrolina.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bencini, A. Lippolis, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. *Coord Chem Rev* **254**, 2096–2180 (2010).
2. Suh, H. *et al.* Facile synthesis of 4,7-disubstituted conjugation-extended 1,10-phenanthrolines. *Bull. Korean Chem Soc* **33**, 3133–3135 (2012).
3. Wu, F., Xie, J. & Zhu, Z. 1,10-Phenanthroline: A versatile ligand to promote copper-catalyzed cascade reactions. *Appl Organomet Chem.* **34**, e5926 (2020).
4. Marko, I. E. *et al.* Efficient, ecologically benign, aerobic oxidation of alcohols. *Journal of Organic Chemistry* **64**, 2433–2439 (1999).
5. Tzalis, D. & Knochel, P. Ru-Centered coordination complexes as a new phase transfer catalyst for alkylation of enolates and Michael additions. *Tetrahedron Lett* **40**, 3685–3688 (1999).
6. Cabri, W. Candiani, I. Recent Developments and New Perspectives in the Heck Reaction. *Acc Chem Res* **28**, 2–7 (1995).
7. Hao, P. *et al.* Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Studies of Nickel Complexes Bearing 2-Benzimidazolylpyridine Derivatives. (2007) doi:10.1021/om070049e.
8. Romo, A. I. B. *et al.* Interplay of electronic and geometric structure on Cu phenanthroline, bipyridine and derivative complexes, synthesis, characterization, and reactivity towards oxygen. *Coord. Chem. Rev.* **477**, 214943 (2023).
9. Zhao, Y., Wang, X., Kodama, K. & Hirose, T. Copper-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Halides and Phenols by 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine and 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthroline. *ChemistrySelect* **3**, 12620–12624 (2018).
10. Kuang, J. *et al.* Copper-catalyzed aminothiolation of terminal alkynes with tunable regioselectivity. *Chem Commun* **55**, 1813–1816 (2019).
11. Mei, H., Hu, J., Xiao, S., Lei, Y. & Li, G. Palladium-1,10-phenanthroline complex encaged in Y zeolite: An efficient and highly recyclable heterogeneous catalyst for aminocarbonylation. *Appl. Catal. A. Gen. Complete*, 40–47 (2014).
12. Wang, D., Weinstein, A. B., White, P. B. & Stahl, S. S. Ligand-Promoted Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation Reactions. *Chem Rev* **118**, 2636–2679 (2018).
13. Cheung, C. S. *et al.* Alternating copolymerization of carbon monoxide and vinyl arenes using [N,N] bidentate palladium catalysts. *J. Pol. Sci.* **60**, 1448–1467 (2022).
14. Yoo, K. S., Yoon, C. H. Jung, K. W. Oxidative palladium(II) catalysis: A highly efficient and chemoselective cross-coupling method for carbon-carbon bond formation under base-free and nitrogenous-ligand conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16384–16393 (2006).
15. Li, S. Zhu, J. Leaching kinetics of fluorine during the aluminum removal from spent Li-ion battery cathode materials. *J. Environ. Sci. (China)* **138**, 312–325 (2024).

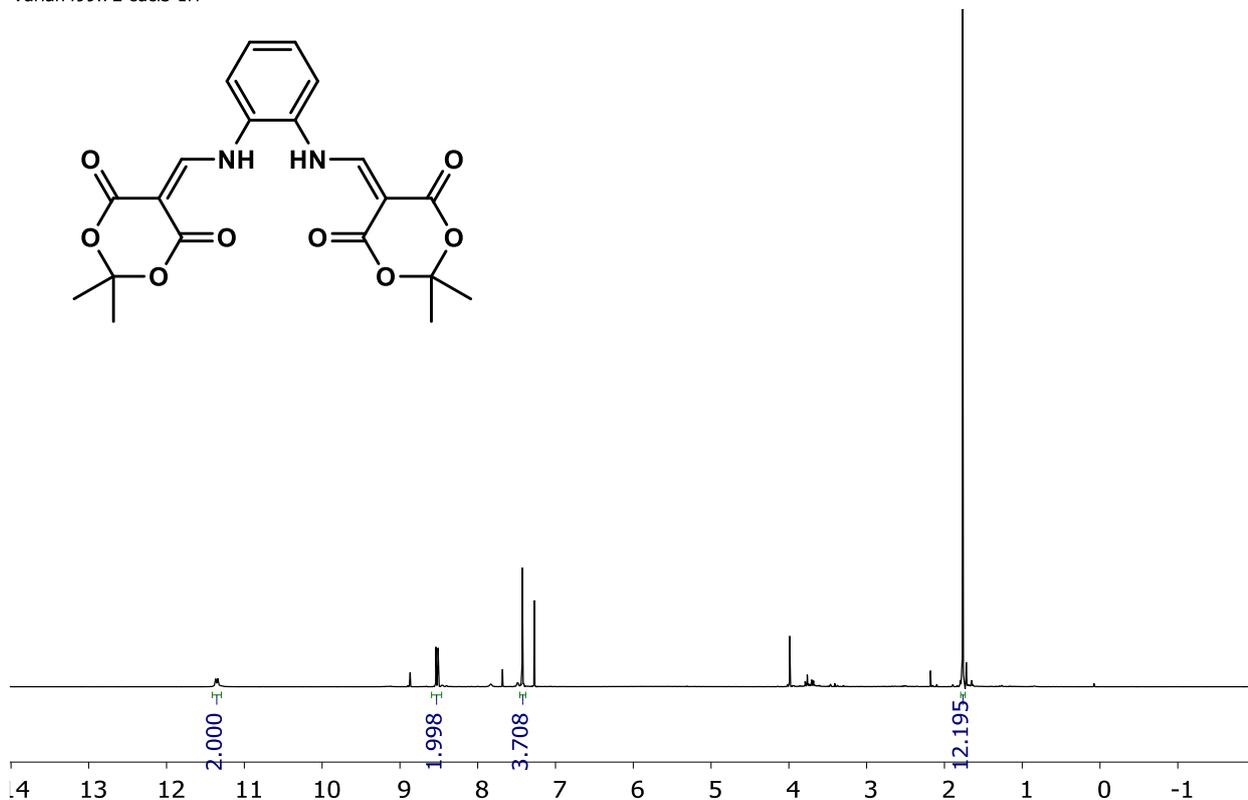
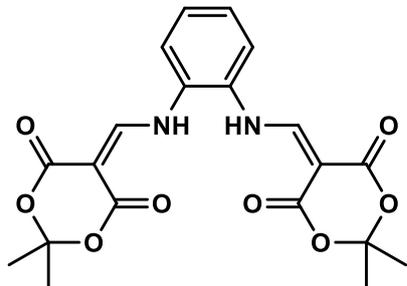
16. Karimi, Z. Rahbar-Kelishami, A. Efficient utilization of red mud waste via stepwise leaching to obtain α -hematite and mesoporous γ -alumina. *Sci. Rep.* **13**, (2023).
17. Sádaba, I., López Granados, M., Riisager, A. Taarning, E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. *Green Chemistry* **17**, 4133–4145 (2015).
18. Okuhara, T. Water-tolerant solid acid catalysts. *Chem. Rev.* **102**, 3641–3666 (2002).
19. Zheng, L., Zhao, J., Du, Z., Zong, B. Liu, H. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on Ru/C catalysts. *Sci. China Chem.* **60**, 950–957 (2017).
20. Arends, I. W. C. E. Sheldon, R. A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Appl. Catal. A Gen.* **212**, 175–187 (2001).
21. Ravenelle, R. M. *et al.* Stability of zeolites in hot liquid water. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19582–19595 (2010).
22. Besson, M. Gallezot, P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. *Catal. Today* **81**, 547–559 (2003).
23. Ahmad, H. Celluloses as Green Support of Palladium Nanoparticles for Application in Heterogeneous Catalysis: A Brief Review. *J. of Cluster Sci.* vol. 33 421–438 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02000-z> (2022).
24. Polshettiwar, V., Hesemann, P. Moreau, J. J. E. Palladium containing nanostructured silica functionalized with pyridine sites: a versatile heterogeneous catalyst for Heck, Sonogashira, and cyanation reactions. *Tetrahedron* **63**, 6784–6790 (2007).
25. Mehnert, C. P., Weaver, D. W. Ying, J. Y. Heterogeneous heck catalysis with palladium-grafted molecular sieves. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12289–12296 (1998).
26. Hagiwara, H., Sugawara, Y., Isobe, K., Hoshi, T. & Suzuki, T. Immobilization of Pd(OAc)₂ in ionic liquid on silica: Application to sustainable Mizoroki-Heck reaction. *Org Lett* **6**, 2325–2328 (2004).
27. Crudden, C. M., Sateesh, M. Lewis, R. Mercaptopropyl-modified mesoporous silica: A remarkable support for the preparation of a reusable, heterogeneous palladium catalyst for coupling reactions. *J Am. Chem. Soc.* **127**, 10045–10050 (2005).
28. Sekine, Y. Higo, T. Recent Trends on the Dehydrogenation Catalysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC): A Review. *Top Catal* **64**, 470–480 (2021).
29. He, T., Pei, Q. Chen, P. Liquid organic hydrogen carriers. *J. of Ener. Chem.* vol. 24 587–594 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.007> (2015).
30. Gianotti, E., Taillades-Jacquín, M., Rozière, J. Jones, D. J. High-Purity Hydrogen Generation via Dehydrogenation of Organic Carriers: A Review on the Catalytic Process. *ACS Catal.* **8**, 4660–4680 (2018).
31. Wang, Y., Shah, N. & Huffman, G. P. Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts. *Ener. and Fuels* **18**, 1429–1433 (2004).

32. (12) *United States Patent*. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/solid> (2006).
33. Xie, Y. Milstein, D. Pd Catalyzed, Acid Accelerated, Rechargeable, Liquid Organic Hydrogen Carrier System Based on Methylpyridines/Methylpiperidines. *ACS Appl Energy Mater* **2**, 4302–4308 (2019).
34. Frisell, H. Åkermark, B. Influence of Different 4,7-Substituted 1,10-Phenanthroline Ligands on Reactivity and Regio- and Stereocontrol in Tungsten-Catalyzed Allylic Alkylations. *Organometallics* **14**, 561–563 (1995).
35. Altman, R. A. Buchwald, S. L. 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthroline: An excellent ligand for the Cu-catalyzed N-arylation of imidazoles. *Org Lett* **8**, 2779–2782 (2006).
36. Petrucci, M. G. L. & Kakkar, A. K. Heterogenizing homogeneous catalysis using molecular self-assembly of long alkane chain phosphines bound to Rh(I) complexes. *Chemistry of Materials* **11**, 269–276 (1999).
37. Kritchenkov, I. S., Shakirova, J. R. Tunik, S. P. Efficient one-pot green synthesis of tetrakis(acetonitrile)copper(i) complex in aqueous media. *RSC Adv* **9**, 15531–15535 (2019).
38. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition* 1–419 (2008) doi:10.1002/9780470405840.
39. Hegedus, L. S., Mulhern, T. A. Asada, H. Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂-Assisted Attack of Nitriles on Olefins. A Pd Analogue of the Ritter Reaction. *J Am Chem Soc* **108**, 6224–6228 (1986).
40. Nolan, S. P. Navarro, O. C–C Bond Formation by Cross-Coupling. in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, 2013). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.03966-4.
41. Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Ilarduya, J. M. & Espinet, P. The stille reaction, 38 years later. *ACS Catal* **5**, 3040–3053 (2015).
42. Labinger, J. A. Tutorial on Oxidative Addition. *Organometallics* **34**, 4784–4795 (2015).
43. Casado, A. L. Espinet, P. Mechanism of the Stille reaction. 1. The transmetalation step. Coupling of R₁I and R₂SnBu₃ catalyzed by trans-[PdR₁IL₂] (R₁ = C₆Cl₂F₃; R₂ = vinyl, 4-methoxyphenyl; L = AsPh₃). *J Am Chem Soc* **120**, 8978–8985 (1998).

ANEXO

5,5'-((1,2-phenylenebis(azanediy))bis(methaneylylidene))bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione)

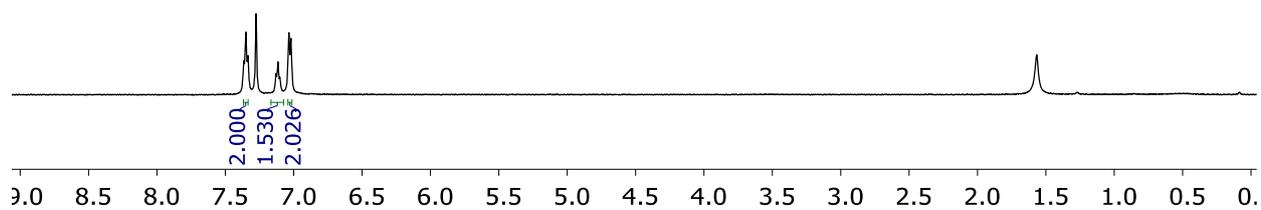
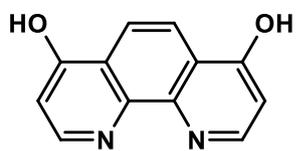
Varian499.72 cdcl3 1H



Anexo 1. ¹H de F1.

6,6'-((1,10-phenanthroline-4,7-diyl)bis(oxy))bis(hexan-1-ol)

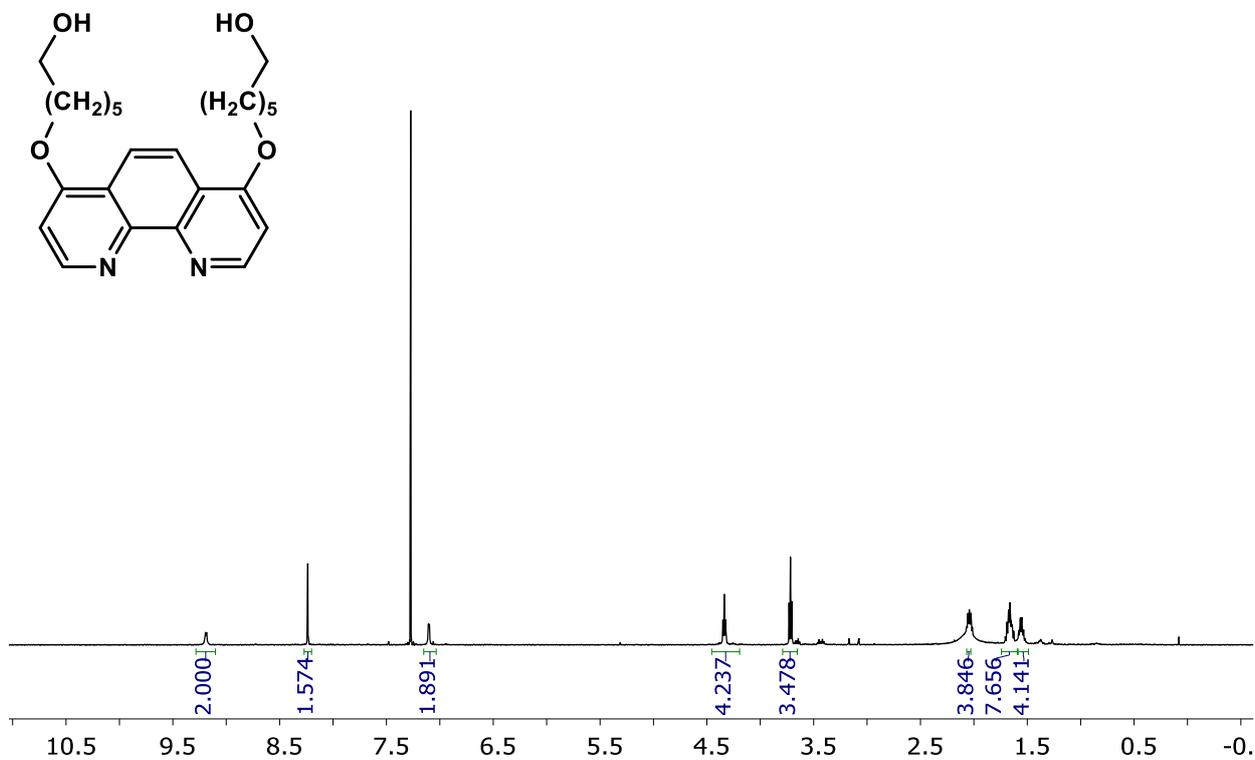
Varian499.72 cdcl3 1H



Anexo 2. ¹H de F2.

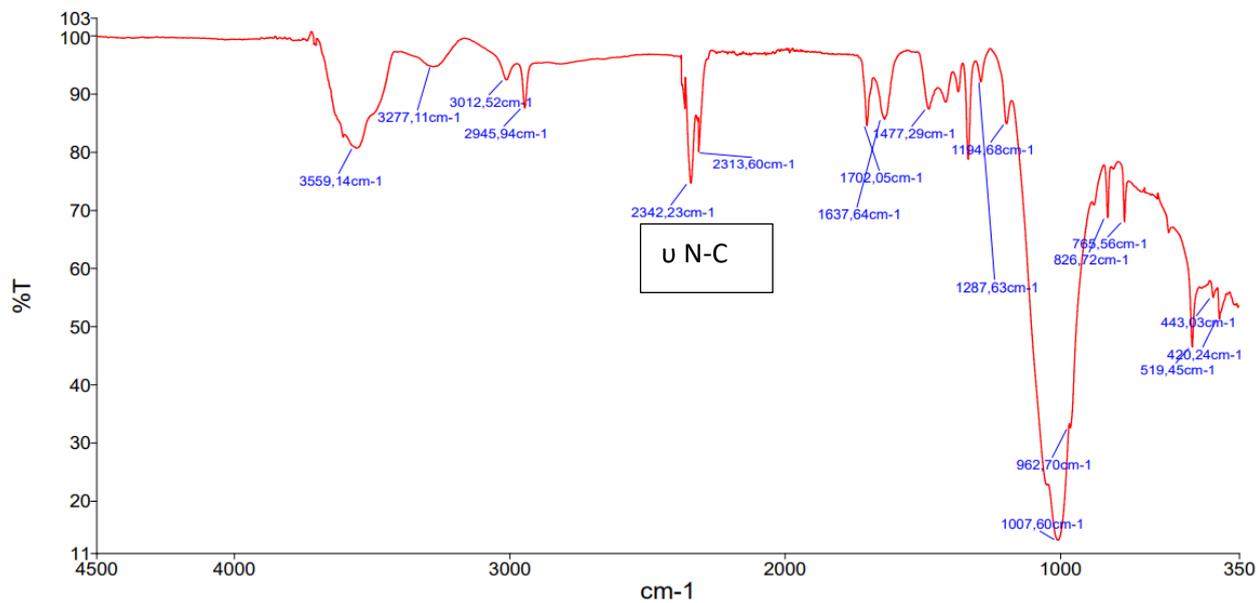
6,6'-((1,10-phenanthroline-4,7-diyl)bis(oxy))bis(hexan-1-ol)

Varian499.72 cdcl3 1H



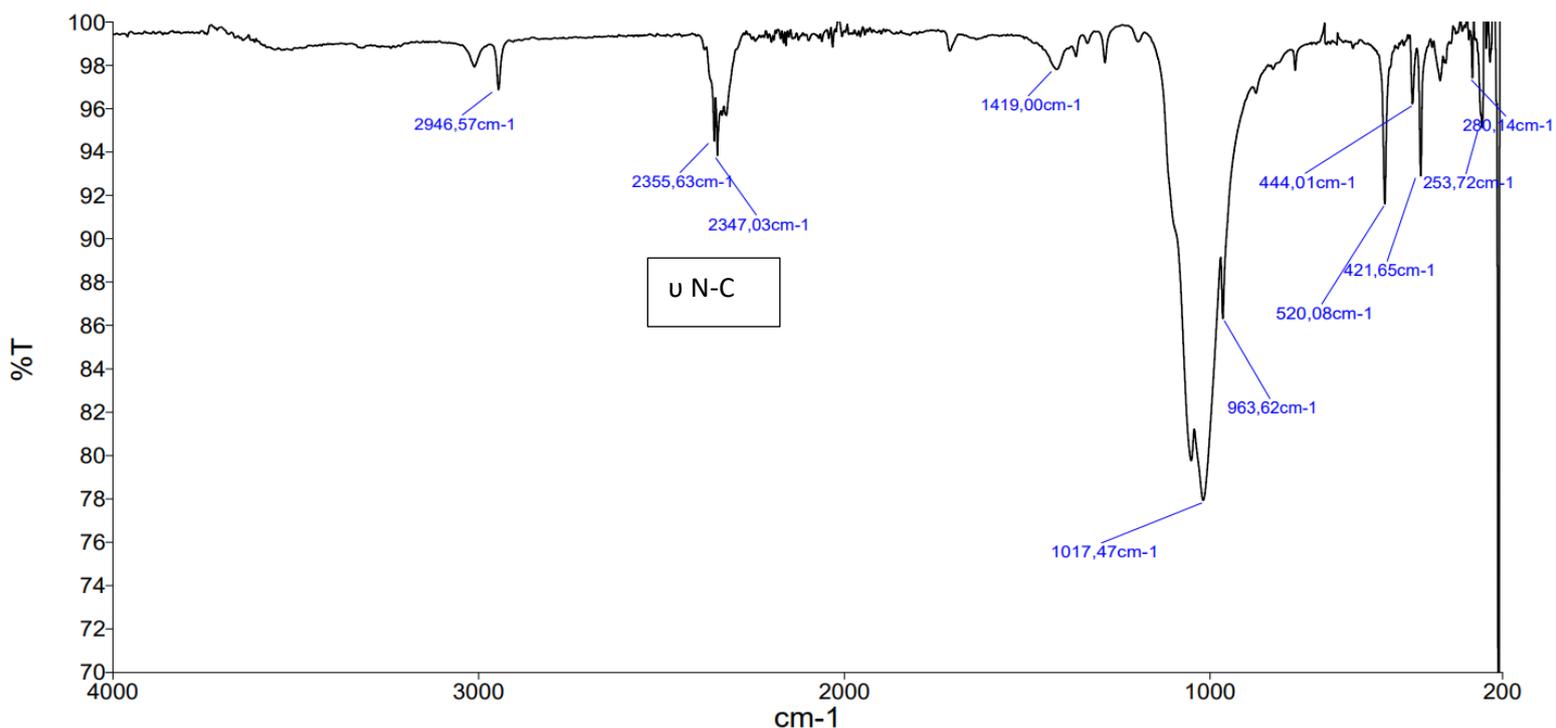
Anexo 3. ¹H de F3.

Tetrafluoroborato de tetrakis-acetonitrilo cobre(I) $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$.



Anexo 4. IR $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$

Tetrafluoroborato de tetrakis-acetonitrilo paladio (II) $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$.



Anexo 5. IR $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$.