



**Título:** SÍNTESI D'ÀCIDS CIANOCARBOXÍLICS: HIDROCARBOXILACIÓ I DEUTERIOCARBOXILACIÓ CATALÍTICA SELECTIVA. DESENVOLUPAMENT DE FOSFINES I COMPLEXOS DE PAL·LADI I PLATÍ

**Nombre:** Vallcorba Valls, Oriol

**Universidad:** Universidad Autónoma de Barcelona

**Departamento:** Química

**Fecha de lectura:** 23/07/2010

**Programa de doctorado:** CATÁLISIS HOMOGÉNEA

**Dirección:**

> **Director:** JULIO REAL OBRADORS

**Tribunal:**

> **presidente:** GUILLERMO MULLER JEVENOIS

> **secretario:** ALFONSO POLO ORTIZ

> **vocal:** Montserrat Pagès Barenys

**Descriptores:**

> QUÍMICA INORGÁNICA

> QUÍMICA DE ORGANOFOSFORADOS

> SÍNTESIS QUÍMICA

> TECNOLOGÍA DE CATALISIS

**El fichero de tesis** ya ha sido incorporado al sistema

> 2010vallcsinte.pdf

**Localización:** DEPARTAMENT DE QUÍMICA, FACULTAT DE CIÈNCIES, UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

**Resumen:** En la presente tesis doctoral se han realizado contribuciones en diferentes aspectos de la catálisis homogénea y la química de coordinación.

Se han optimizado dos sistemas catalíticos para la obtención de los ácidos 4-cianobutanoico y 3-ciano-2-metilpropanoico de forma selectiva, mediante la hidrocarboxilación catalítica homogénea del cianuro de alilo. Los sistemas catalíticos están basados en paladio y ligandos fosfina. Se ha realizado un estudio de las variables más significativas en los sistemas catalíticos (incluyendo cocatalizadores) y se han llevado a cabo reacciones de deuteriocarboxilación para estudiar los perfiles de deuteración de los productos de reacción por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de deuterio, para obtener información sobre los intermedios de reacción.

Se han realizado tres aportaciones diferentes en la síntesis de fosfinas:

1) Se han sintetizado las monofosfinas quirales BINPO i BINAPMe mediante el bloqueo de uno de los átomos de fósforo en una difosfina quiral, la BINAP. Estas monofosfinas se han estudiado en la hidrocarboxilación catalítica del estireno mostrando que són capaces de inducir quiralidad en el producto ramificado de la reacción.

2) Se ha desarrollado una metodología para la síntesis de fosfinas benzílicas mediante reacciones de acoblamiento C-C (Negishi) catalizadas por paladio y la fosfina Xphos. Se han sintetizado seis derivados de fosfina del tipo benzildifenilfosfina, aislados con rendimientos moderados (50%), mostrando que se trata de un buen método sintético para la síntesis de este tipo de fosfinas.

3) Se han sintetizado tres difosfinas benzílicas diferenciadas por el esqueleto: DPMEphos, XantMephos i DBFMephos. La síntesis de estos ligandos se ha llevado a cabo en cuatro pasos, a partir de diariléteres comerciales y económicos.

Se ha estudiado la complejación de estos tres ligandos con paladio y platino, mostrando que son ligandos que prefieren una coordinación en trans y que el esqueleto es un factor diferencial en su comportamiento, aunque haya el metileno entre el esqueleto y el átomo de fósforo. Se han resuelto dos estructuras cristalinas y se han realizado estudios de mecánica molecular de estos complejos para entender la distinta preferencia por la formación de especies mononucleares o dinucleares entre los ligandos DPMEphos y XantMephos.