

ÍNDICE

	Página
LISTA DE CUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE GRÁFICAS	x
LISTA DE ESQUEMAS	xi
RESUMEN	xii
Capítulos	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	
A. Tendencias actuales en catálisis	2
1. Catálisis bifásica	3
2. Inmovilización del catalítico	4
3. Modificación del medio de reacción	5
B. Sistemas catalíticos de Paladio	6
C. Reacción de acoplamiento cruzado de Heck	7
1. Mecanismo de reacción	8
2. Reacción de Heck intermolecular	10
3. Reacción de Heck intramolecular	11
D. Aplicaciones de la reacción de acoplamiento de Heck	12
E. Catalíticos de Paladio empleados en la reacción de Heck	15
F. Reacción de Heck en medio acuoso	17
1. Catalíticos de Paladio solubles en agua	17
G. Condiciones del medio de reacción de Heck	20
1. Bases empleadas en la reacción de Heck	20
2. Aditivos promotores de la reacción de Heck	21
3. Dependencia de la temperatura	22
4. Dependencia del tiempo de inducción	22
5. Dependencia de la cantidad de catalítico	22

6.	Sensibilidad del medio al aire	23
H.	Química de Coloides	23
1.	Preparación de coloides metálicos	23
2.	Estabilización electrostática de coloides metálicos	24
3.	Estabilización estérica de coloides metálicos	24
I.	Química de Micelas	25
J.	Surfactantes: una alternativa a la catálisis homogénea	26
K.	Surfactantes empleados en la reacción de Heck	27
III.	JUSTIFICACIÓN	29
IV.	OBJETIVOS	30
V.	HIPÓTESIS	31
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
VII.	METODOLOGÍA	48
VIII.	CONCLUSIONES	51
IX.	LITERATURA CITADA	52
X.	APÉNDICE 1	54
XI.	APÉNDICE 2	64

LISTA DE CUADROS

	Página
1. Comparación catálisis homogénea y heterogénea.	2
2. Modificación de catalizadores en fase homogénea.	3
3. Conversión de la reacción entre yodobenceno y metil acrilato en la presencia del surfactante CTAB.	27
4. Búsqueda de catalíticos de paladio con mayor efectividad, según acoplamiento de Heck de yodoanisol con <i>ter</i> -butilacrilato.	34
5. Condiciones de reacción óptimas de los acoplamientos de Heck de bromoarenos con <i>ter</i> -butil acrilato.	40
6. Acoplamientos de Heck de bromoarenos con <i>ter</i> -butil acrilato.	43
7. Uso de cloruro de hierro (III) en los acoplamientos de Heck de bromoarenos con <i>ter</i> -butil acrilato.	44
8. Bromoarenos y alqueno empleados para el acoplamiento de Heck.	54
9. Catalíticos de paladio empleados.	55
10. Búsqueda del catalítico de paladio más efectivo para la reacción de Heck en medio acuoso.	57
11. Condiciones para el acoplamiento de Heck de bromoanisol con <i>ter</i> -butil acrilato.	58
12. Condiciones para el acoplamiento de Heck de bromobenzonitrilo con <i>ter</i> -butil acrilato.	59
13. Condiciones para el acoplamiento de Heck de 3-metil bromobenzoato con <i>ter</i> -butil acrilato.	60
14. Condiciones para el acoplamiento de Heck de bromonaftaleno con <i>ter</i> -butil acrilato.	61
15. Condiciones para el acoplamiento de Heck de bromobenzofenona con <i>ter</i> -butil acrilato.	63

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Estabilización electrostática de coloides metálicos.	24
2. Estabilización estérica de coloides metálicos.	25
3. Dispersión de coloides metálicos por un surfactante.	25
4. Imagen Cryo-TEM de PTS acuoso.	38
5. Apariencia de una reacción de acoplamiento de Heck a 40° C entre bromoanisol (1.0 equiv) y <i>t</i> -butil acrilato (2.0 equiv) con trietil amina (3.0 equiv) y 2 mol% de Pd-116 en 15 p/v% PTS/ H ₂ O. (A) t = 0, apariencia heterogénea. (B) t = 1 min. (C) t = 30 min, apariencia <i>pseudo</i> -homogénea.	39

LISTA DE GRÁFICAS

	Página
1. Conversión de la reacción de acoplamiento de Heck entre el yodoanisol y el <i>t</i> -butil acrilato al emplear el Pd-116 a lo largo del tiempo.	36
2. Conversión de la reacción de acoplamiento de Heck entre el yodoanisol y el <i>t</i> -butil acrilato al emplear el Pd-116 a lo largo del tiempo.	36

LISTA DE ESQUEMAS

	Página
1. Disolventes perfluorados.	4
2. Modificación del soporte sólido de éster silica.	5
3. Reacciones catalizadas por paladio.	7
4. Reacción de Heck.	8
5. Mecanismo de reacción del acoplamiento de Heck.	9
6. Reacción entre arilyoduro y ácido acrílico.	10
7. Reacciones de acoplamiento de Heck intermoleculares.	11
8. Reacciones de Heck intramoleculares.	12
9. Reacción de Heck intramolecular del o-Yodo-N-alilaminobenceno.	12
10. Producción industrial de naproxeno.	13
11. Ácido 6-cloro-2-(4-clorobenzoilo)-1H-indol-3-ylacético.	13
12. Síntesis del ácido 6-cloro-2-(4-clorobenzoilo)-1H-indol-3-ylacético a partir del Intermediario cinamato.	14
13. Pd-118 Ferroceno CAS # 95408-45-0, Dicloro (1,1'-bis (di-tert-butilfosfino) ferroceno) paladio.	16
14. Pd-116 CAS # 53199-31-8 Bis (tri-tert-butilfosfino) paladio (0)	16
15. Pd-132 CAS # 887919-35-9. Paladio, bis [4-[bis (1,1-dimetil) fosfino-P]-N, N-dimethylbencenamida] dicloro.	16
16. Ligandos fosfina introducidos a catalíticos de paladio.	18
17. Paladio trifenil (m-sulfonada fenil) fosfina.	19
18. Paladio trifenil (m-trisulfonada) fosfina.	19
19. Reacción de Heck promovida por un ácido de Lewis.	21
20. Polyoxyethanyl-a-tocopheryl sebacate (PTS).	28

RESUMEN

La reacción de acoplamiento cruzado de Heck forma enlaces carbono en posición *trans* de un alqueno con un haluro arílico, vinílico o bencílico, siendo de gran utilidad en la síntesis de productos naturales, intermediarios farmacéuticos, etc. Este trabajo optimizó la reacción de Heck de cinco bromoarenos catalizada por nano micelas de paladio en un medio acuoso, a 40°C y empleando el surfactante no iónico anfifílico PTS.

La reacción de Heck del bromoanisol, bromonaftaleno, bromobenzofenona, 3-metil bromobenzoato y bromobenzonitrilo, con el *ter*-butil acrilato resultó en rendimientos aislados de los productos entre 45 a 98%. Se observó un efecto positivo en la velocidad y porcentaje de sustrato acoplado, al emplear el aditivo cloruro de hierro (III) hidratado.

Los productos aislados fueron caracterizados por espectrometría ^1H NMR, ^{13}C NMR y GC-MS, concluyendo que la síntesis fue exitosa y el acoplamiento se dio en posición *trans*. Por lo tanto la reacción de Heck para los bromoarenos en estudio puede llevarse a cabo en un medio acuoso *pseudo*-homogéneo de nano micelas bajo condiciones suaves. Lo anterior ofrece nuevas aplicaciones amigables al medio ambiente, económicas y son necesarios estudios posteriores para su aplicación.