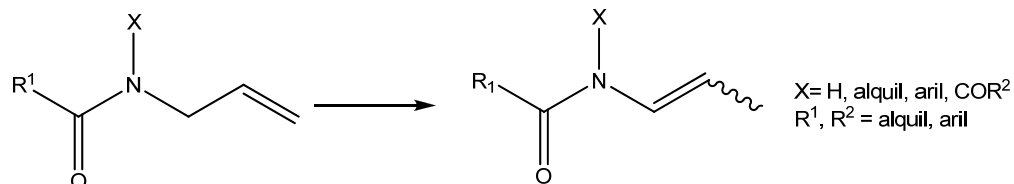


Resum

L'objectiu d'aquesta tesi és dissenyar un sistema catalític que permeti una elevada conversió i quimioselectivitat en la isomerització de N-al·lilamides i N-al·lilimides als 1-propenil derivats corresponents, utilitzant elevades relacions molars substrat/catalitzador, és a dir, un catalitzador que pugui ser eventualment escalable:



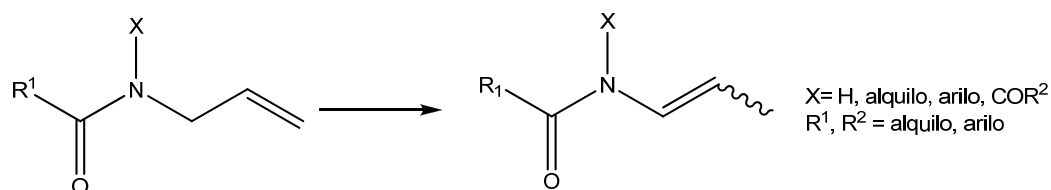
En la primera part d'aquest projecte s'han assajat diferents complexos de Rh i Ru com a catalitzadors d'aquesta reacció. Entre tots els assajats, amb les dues famílies de substrats, el complex $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ és el que produeix millors resultats. Amb aquest catalitzador, la isomerització dels substrats N-al·lilics no substituïts en el doble enllaç és ràpida, però s'observa una reacció de desactivació del catalitzador, també ràpida, que provoca en molts casos conversions baixes. S'ha investigat aquesta desactivació i s'han pogut caracteritzar alguns productes catalíticament inactius, cap els que evoluciona el catalitzador durant la reacció. Això ha permès racionalitzar les estratègies per minimitzar la reacció de desactivació. Entre aquestes, la més efectiva ha estat l'addició de PPh_3 , que a més de frenar la desactivació, fins a una concentració crítica de lligand, produeix un augment de la velocitat de la reacció. Els dos efectes combinats permeten arribar a un nombre de rotacions (TON) pròxims a 4000 voltes, amb freqüències de rotació (TOF) de l'ordre de 380 min^{-1} , molt superiors als catalitzadors prèviament descrits a la bibliografia, que no superen les 200 voltes i que mostren TOFs de 1 min^{-1} . La presència d' H_2 a baixa pressió té un efecte similar al de la PPh_3 , però la selectivitat de la reacció és pitjor, a causa de la hidrogenació parcial del substrat isomeritzat. La modificació de l'estructura del catalitzador amb lligands bidentats també redueix la desactivació, però al mateix temps s'observa una disminució de la velocitat d'isomerització i és, per tant, menys efectiva que les dues estratègies anteriors.

A banda dels procés de desactivació provocat pel propi substrat isomeritzat, els àcids carboxílics presents en els substrats, fins i tot en concentració de traces, són extremadament nocius pel catalitzador, produint la seva desactivació immediata.

Finalment, s'ha realitzat un estudi cinètic de la reacció d'isomerització, a partir del qual ha estat possible proposar un mecanisme de reacció coherent amb totes les dades obtingudes.

Resumen

Se pretende diseñar un sistema catalítico para la isomerización de N-alilamidas y N-alilimidias a los derivados 1-propenilo correspondientes, que permita una elevada conversión y quimioselectividad y que opere a elevadas relaciones molares sustrato/catalizador:



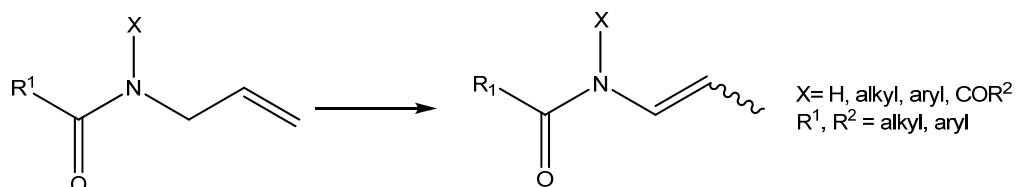
Para cumplir este objetivo, se han ensayado diferentes complejos de Rh y Ru como catalizadores de esta reacción. Entre todos los compuestos ensayados, los mejores resultados con ambos tipos de sustratos se obtienen con complejo [RuClH(CO)(PPh₃)₃]. Con este catalizador, la isomerización de los sustratos no sustituidos en el doble enlace es rápida, pero se observa una reacción de desactivación del catalizador, también rápida, que provoca en muchos casos conversiones bajas. Se ha investigado esta desactivación y se han caracterizado algunos productos catalíticamente inactivos a los que evoluciona el catalizador durante la reacción. De esta forma, ha sido posible racionalizar las estrategias para minimizar la reacción de desactivación. Entre todas las estrategias ensayadas, la más efectiva ha sido la adición de PPh₃, que además de frenar la desactivación, si se emplea en concentraciones inferiores a una cierto valor crítico, produce también un aumento de la velocidad de la reacción. De esta forma es posible alcanzar un número de rotaciones del catalizador (TON) próximo a 4000, con frecuencias de rotación (TOF) del orden de 380 min⁻¹, muy superiores a los catalizadores previamente descritos en la bibliografía, que no superan las 200 vueltas y que muestran TOFs de 1 min⁻¹. La presencia de H₂ a baja presión tiene un efecto similar al de la PPh₃, pero la selectividad de la reacción es peor, ya que se observa la hidrogenación parcial del sustrato isomerizado. La modificación de la estructura del catalizador con ligandos bidentados también reduce la desactivación, pero ésta va acompañada de una disminución de la velocidad de isomerización y esta modificación estructural es, por tanto, menos efectiva que las dos estrategias anteriores.

A parte del proceso de desactivación provocado por el propio sustrato isomerizado, trazas ácidos carboxílicos, que puedan estar presentes como impurezas en los sustratos, producen la desactivación inmediata del catalizador.

Finalmente, un estudio cinético de la reacción catalítica ha permitido proponer un mecanismo para la reacción que es coherente con todos los datos obtenidos.

Abstract

The goal of this thesis is the design of a catalytic system for the chemoselective isomerisation of N-allylamides and N-allylimides to the corresponding 1-propenyl derivatives, using a high substrate/catalyst molar ratio, in order to eventually scale up the process:



In the first part of this project, different Rh and Ru complexes were tested as catalysts for this reaction. Best results were achieved with [RuClH(CO)(PPh₃)₃] in both families of substrates. With this catalyst, the isomerisation of the substrates that are not substituted at the double bond is fast, but the existence of a competing catalyst deactivation process dramatically reduces the overall catalytic conversion. Some deactivation products for both amides and imides have been isolated and characterized. These results have allowed to rationalize the different behaviour observed between amides and the imides. Also, based on these results, different strategies were attempted to prevent the deactivation of the catalyst. The most effective one was the addition of PPh₃. The presence of this ligand significantly reduces the deactivation of the catalyst, and further increases reaction rate when used at concentrations below to a critical value. With this strategy turnover numbers up to 4000 and turnover frequencies of 380 min⁻¹ were achieved, which are more than one order of magnitude higher than those reported on the literature for this reaction. (TON *ca.* 200 and TOF *ca.* 1 min⁻¹). The presence of a H₂ at low pressure has a similar effect than that of the PPh₃ in preventing the catalyst deactivation, but the selectivity of the reaction is worse, because the partial hydrogenation of the product. Modification of [RuClH(CO)(PPh₃)₃] by *in situ* reaction with stoichiometric amounts of bidentate ligands reduces the deactivation of the catalyst, but the isomerisation rate also decreases. The combination of these two effects makes this structural modification of the catalyst less effective than the two previously described strategies.

It has been also observed that traces of carboxylic acids, which could be as impurities of the substrates, produce a fast deactivation of the catalyst.

A kinetic study of the isomerization reaction has been carried out. Based on these results and the rest of evidences, a mechanism for the catalytic reaction has been proposed.