



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

2017-18

TÍTULO DE LA TESIS REGISTRADA

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Títol de la tesi Estudio mecanístico de la formación de enlaces C-C catalizada por Cu y sistemas bimetálicos de paladio y metales del grupo 11

OBJETIVOS

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Objetivos

El objetivo fundamental de la realización de esta tesis es el estudio experimental y teórico de mecanismos de reacciones químicas catalíticamente relevantes con el fin de proponer modificaciones que permitan mejorarlas desde el punto de vista de la sostenibilidad. En concreto se pretende estudiar el papel que desempeña el cobre como catalizador en la reacción catalítica de inserción de nitrenos en alquinos terminales e internos, el papel que puede desarrollar este mismo metal como aditivo y el mecanismo que subsyace a las reacciones de acoplamiento cruzado en sistemas bimetálicos en el que uno de los metales protagonista pertenece al grupo 11.

El estudio de estos mecanismos permitirá tener un conocimiento más profundo principalmente sobre la formación catalítica de nuevos enlaces C-C. Los resultados derivados de este trabajo aportarán conocimiento fundamental para el diseño racional de nuevos sistemas catalíticos que permitirán el desarrollo de una Química más sostenible.



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Los proyectos principales que compondrán esta tesis son:

-
Teóricos

o
El estudio de
la inserción de nitrenos en sistemas insaturados con catalizadores de cobre.

o
El estudio
del mecanismo de la síntesis de isoquinolinas a partir de α -aril vinil azidas y alquinos internos catalizados por rodio y cobre.

-
Experimental

o
El estudio
del comportamiento de complejos de plata con ligandos trifluorometilos en
disolución.

o
El estudio de
la transmetalación entre metales del grupo 11 y complejos organometálicos de



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

paladio, principalmente desde un punto de vista experimental.

En definitiva, todos los proyectos abarcan el estudio de metales del grupo 11 en distintos procesos catalíticos que suponen la formación de nuevos enlaces C-C.

METODOLOGÍA

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Metodología

Para el desarrollo de la tesis doctoral, se van a utilizar las siguientes técnicas de química computacional:

- Density Funcional Theory en el programa Gaussian09 (cálculo de mecanismos).

- Programa de búsqueda de MECP desarrollado por el Prof. Jeremy Harvey (<http://www.chm.bris.ac.uk/pt/harvey/spinforbidden.htm>) (cálculo de puntos de cruzamiento entre superficies de energía potencial)

- Programación en diferentes lenguajes (python, PERL., etc.)

- Programa NBO 6.0 (análisis de



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

orbitales naturales)

- Programa ORCA (cálculos
post-Hartree Fock)

- Programas de simulación
cinética (TENUA, ACUCHEM, etc.)

Para el desarrollo de la parte
experimental, además del uso de técnicas Schlenk y uso de caja seca, se
utilizarán las diferentes unidades de soporte técnico y científico que están
presente en el ICIQ como las unidades de:

- Resonancia Magnética Nuclear

- Espectroscopía y cinética

- Difracción de rayos X

- Espectrometría de alta
resolución de masas

- Laboratorio CELLEX-ICIQ THE



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

HERRAMIENTAS Y TÉCNICAS A UTILIZAR

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Herramientas y técnicas a utilizar

Para el desarrollo de la tesis doctoral, se van a utilizar las siguientes técnicas de química computacional:

- Gaussian09 (cálculo de mecanismos).
- Programa de búsqueda de MECP desarrollado por el Prof. Jeremy Harvey (<http://www.chm.bris.ac.uk/pt/harvey/spinforbidden.htm>) (cálculo de puntos de cruzamiento entre superficies de energía potencial)
- Programación en diferentes lenguajes (python, PERL., etc.)
- Programa NBO 6.0 (análisis de orbitales naturales)
- Programa ORCA (cálculos post-Hartree Fock)
- Programas de simulación cinética (TENUA, ACUCHEM, etc.)

Para el desarrollo de la parte experimental, además del uso de técnicas Schlenk y uso de caja seca, se



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

utilizarán las diferentes unidades de soporte técnico y científico que están presente en el ICIQ como las unidades de:

- Resonancia Magnética Nuclear

- Espectroscopía y cinética

- Difracción de rayos X

- Espectrometría de alta resolución de masas

- Laboratorio CELLEX-ICIQ THE Además de las habilidades adquiridas por el propio desarrollo de esta tesis multidisciplinar, la asistencia a congresos internacionales, el desarrollo de reuniones y seminarios en inglés, así como la oportunidad de realizar estancias en el extranjero son ejemplos de los medios adicionales de los que se dispone por realizar los estudios doctorales en el ICIQ.

PLANIFICACIÓN DEL DESARROLLO DE LA TESIS

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Planificación del desarrollo de la tesis

Durante el primer año de doctorado se ha elucidado el mecanismo correspondiente a la adición de nitrenos a alquinos terminales e internos catalizada por TpBr_3Cu . Todo este trabajo ha sido llevado a cabo en colaboración con el grupo experimental de Pedro J. Pérez (Universidad de Huelva, CIQSO).



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

En el segundo año, se estudió el mecanismo por el cual el acetato de cobre es capaz de generar azirinas o intermedios análogos para, junto con el Rh, catalizar la síntesis de isoquinolinas, con especial interés en cómo el cobre proporciona vinil nitrenos al sistema y cómo va modificándose la electrónica de este como catalizador. Asimismo, el estudio de la regioselectividad de reacción supone una parte importante de este proyecto. Simultáneamente, se pretende explicar el comportamiento dinámico de complejos de plata con ligandos trifluorometilos en disolución de manera experimental y computacional. El papel transmetalante de los mismos y el mecanismo de esta reacción supondrá uno de los grandes retos a alcanzar durante el segundo año de tesis.

El tercer y cuarto año serán empleados en el estudio de reacciones bimetálicas en las que metales del grupo 11 estén implicados. Especialmente, el final de la tesis se centrará en el estudio del papel fundamental de los aditivos en ciertas reacciones.

ORCID

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Identificador único como investigador (ORCID ID) <https://orcid.org/0000-0002-9713-7681>

ANEXO

Estado: Aceptada

Responsable MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Documento adjunto con tablas, imágenes, gráficos del Plan de Investigación



LISTADO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Tipo y número de documento: NIF 49109977D **Apellidos y nombre del doctorando:** MUDARRA ALONSO, ÁNGEL LUIS

Centro: 77 Escuela de Posgrado y Doctorado **Núm. expediente:** 100

Plan de estudios: 7703 Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

Curso de inicio: 2015-16

Tutor/a: FELIU MASERAS CUNÍ

Director/a: FELIU MASERAS CUNÍ, MÓNICA HELVIA PÉREZ-TEMPRANO

Firmas:

5 de abril de 2019