

ÍNDICE

Índice

Capítulo 1: Introducción.	1
1.1. Desarrollo Sostenible y Química Verde.	3
1.2. Materiales metal-orgánicos: MOFs.	5
1.2.1. Metodologías de síntesis de MOFs.....	7
1.2.2. Estabilidad y defectos en los materiales tipo MOF.	8
1.2.3. MOFs como catalizadores heterogéneos.	9
1.2.4. MOFs del grupo 4 (zirconio, hafnio) y MOF de cerio.	11
1.3. Sólidos porosos aromáticos: PAFs.	15
1.3.1. PAF-1 y su estructura.	16
1.3.2. Metodologías de síntesis para los materiales tipo PAF.	18
1.3.3. Aplicaciones para los PAFs.....	19
1.3.4. PAFs como catalizadores heterogéneos.	20
1.4. Sílice funcionalizada.....	31
1.5. Referencias.	33
Capítulo 2: Objetivos y Plan de trabajo.	45
2.1. Objetivos.....	47
2.2. Plan de trabajo.	47
2.2.1. Capítulo 3: Esterificación de amidas catalizada por el MOF-808-Zr.....	48
2.2.2. Capítulo 4: Deuteración de compuestos orgánicos vía catálisis heterogénea.	48
2.2.3. Capítulo 5: Síntesis y aplicación de catalizadores heterogéneos asimétricos basados en PAFs	49
Capítulo 3. Esterificación de amidas catalizada por el MOF-808-Zr.	51
3.1. Esterificación de amidas.....	53
3.1.1. Amidas.....	53
3.1.2. Modos de activación de las amidas.	56
3.1.3. Antecedentes en la esterificación de amidas.	57

3.1.4. Esterificación de amidas en condiciones heterogéneas.....	69
3.2. Resultados y discusión.....	74
3.2.1. Caracterización de los sólidos tipo MOF empleados como catalizadores..	76
3.2.2. Actividad catalítica en la esterificación de amidas catalizada por MOFs.	93
3.3. Conclusiones.....	124
3.4. Sección experimental.....	126
3.4.1. Preparación del MOFs.....	126
3.4.2. Procedimiento experimental para la esterificación de amidas.....	130
3.4.3. Procedimiento experimental para la preparación de los sustratos de partida empleados en la esterificación de amidas.....	135
3.5. ANEXO I: Caracterización de los catalizadores preparados.....	136
3.5.1. Difractogramas de DRXP.....	136
3.5.2. Cálculo del número de ligandos (BTC^{-3} , BDC^{-2} o FA^{-2}) por clúster metálico (Zr_6 o Hf_6).....	141
3.5.3. Determinación de la cantidad relativa de los centros ácido de Lewis y Brönsted en los MOFs.....	144
3.5.4. Caracterización del MOF-808-Zr (3:1) recuperado tras la esterificación de benzamida.....	148
3.6. ANEXO II: Caracterización de los productos obtenidos en la reacción catalítica.....	155
3.7. Referencias.....	187
Capítulo 4. Deuteración de compuestos orgánicos vía catálisis heterogénea	199
4.1. Introducción.....	201
4.1.1. Deuterio.....	201
4.1.2. Compuestos deuterados o deutéridos.....	202
4.1.3. Síntesis de compuestos orgánicos deuterados. Acetona y acetofenona deuterada.....	206
4.2. Discusión y resultados.....	211
4.2.1. Deuteración de acetona.....	211
4.2.2. Deuteración de aldehídos y cetonas.....	221

4.2.3. Deuteración de la acetofenona y sus derivados.	230
4.2.4. Deuteración hormonas esteroideas	240
4.2.5. Deuteración de otros grupos funcionales.....	245
4.3. Conclusiones.....	251
4.4. Sección experimental.....	252
4.5. ANEXO I. Caracterización de los catalizadores.....	256
4.6. ANEXO II. Caracterización de los productos deuterados obtenido.	265
4.6.1. Espectros de ¹ H RMN.	280
4.6.2. Cromatogramas por CG y espectros de fragmentación de masas.....	300
4.7. Referencias.....	320
Capítulo 5. Síntesis y aplicación de catalizadores heterogéneos asimétricos basados en PAFs.....	327
5.1. BINOL y BINBAM.....	329
5.1.1. BINOL quiral.	329
5.1.2. BINBAM quiral.....	338
5.2. Discusión y resultados.	344
5.2.1. PAFs basados en BINOL y BINBAM.....	344
5.2.2. Reacción enantioselectiva de alquilación de aldehídos catalizada por los PAFs basados en el ligando BINOL.....	354
5.2.3. Reacción enantioselectiva aldólica de Mukaiyama catalizada por PAF-3,3'-(S)-BINBAM.....	365
5.2.4. Reacción enantioselectiva de transferencia de hidrógeno catalizada por PAF-3,3'-(S)-BINBAM.....	369
5.3. Conclusiones.....	378
5.4. Sección experimental.....	379
5.4.1. Síntesis de los sólidos PAF-3,3'-(S)-BINOL y PAF-6,6'-(R)-BINOL.	379
5.4.2. Síntesis del sólido PAF-3,3'-(S)-BINBAM y de su análogo homogéneo.....	385
5.4.3. Procedimiento experimental para la síntesis de alcoholes aromáticos secundarios catalizada por Ti-PAF.....	391
5.4.4. Procedimiento experimental para la síntesis de ésteres β-hidroxicarboxílicos mediante la reacción enantioselectiva aldólica de Mukaiyama.	391

5.4.5. Procedimientos experimentales en el estudio de la reacción enantioselectiva de transferencia de hidrógeno.	392
5.5. ANEXO I. Caracterización de los productos de reacción.	393
5.5.1. Tetrakis(4-bromofenil)metano y tetrakis(4-hidroxiborilfenil)metano.....	393
5.5.2. (S)-BINBAM, 3,3'-Ph-(S)-BINBAM y precursores.....	395
5.5.3. Alcoholes aromáticos secundarios, obtenidos en la reacción enantioselectiva alquilación de aldehídos.....	401
5.5.4. Ésteres β -hidroxicarboxílicos; obtenidos en la reacción enantioselectiva aldólica de Mukaiyama.	408
5.5.5. Productos involucrados en la reacción de transferencia de hidrógeno asimétrica.	419
5.6. Referencias.....	421
Capítulo 6. Conclusiones generales.....	429
6.1. Conclusiones generales.....	431
6.1.1. Capítulo 3: Esterificación de amidas catalizada por el MOF-808-Zr.....	431
6.1.2. Capítulo 4: Deuteración de compuestos orgánicos vía catálisis heterogénea.....	431
6.1.3. Capítulo 5: Síntesis y aplicación de catalizadores heterogéneos asimétricos basados en PAFs.....	432
Capítulo 7. Materiales y técnicas experimentales.....	433
7.1. Reactivos y disolventes.....	435
7.2. Técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los materiales preparados.....	435
7.2.1. Análisis elemental.....	435
7.2.2. Espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES, Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy).....	435
7.2.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	436
7.2.4. Resonancia magnética nuclear con rotación de ángulo mágico y polarización cruzada (CP/MAS-RMN).....	436
7.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA-DTG).....	437

Índice

7.2.6. Difracción de rayos X en polvo (DRXP).....	437
7.2.7. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM).	438
7.2.8. Adsorción-desorción de N ₂ y determinación del área superficial específica.	438
7.3. Técnicas experimentales utilizadas para análisis de las muestras de reacción y la caracterización de los productos obtenidos.	438