

RESUMEN

En este trabajo de tesis doctoral, la investigación se ha centrado en el desarrollo de diferentes procesos catalíticos heterogéneos empleando materiales híbridos orgánico-inorgánicos porosos (MOFs y sílices funcionalizadas) y materiales orgánicos aromáticos (PAFs), que se han estudiado en diversas reacciones orgánicas. Tras la preparación de los MOFs en estudio, se han caracterizado sus propiedades estructurales y se han determinado sus centros activos en los clústeres metálicos (circonio, hafnio o cerio). La reactividad de estos MOFs y de los materiales híbridos sílice-aminas se ha estudiado teniendo en cuenta sus centros catalíticos; estas reacciones se han optimizado llevando a cabo un estudio de los mecanismos de reacción. Finalmente, se han preparado sólidos homociguales de tipo PAF que presentan el sistema binaftilo, cuya reactividad también ha sido probada.

Más específicamente, en el capítulo 3 se ha estudiado la esterificación de amidas, que permite convertirlas en ésteres, grupos funcionales más versátiles. Esta transformación se ha abordado desde la catálisis heterogénea *via* MOFs basados en circonio, hafnio y cerio de las series MOF-808, UiO-66 y MOF-801. El catalizador más eficiente para la esterificación de amidas ha sido el MOF-808-Zr. Mediante análisis TGA y la adsorción de una molécula sonda básica (CO) estudiada utilizando espectroscopia FT-IR, se han determinado los centros ácidos de Lewis y Brønsted presentes en ellos. De los MOFs preparados en este trabajo, el MOF-808-Zr posee una menor conectividad de los clústeres metálicos y un mayor tamaño de poro mayor que el UiO-66 y el MOF-801; además, tiene el balance adecuado de centros ácidos y básicos de Brønsted y Lewis para activar los sustratos de la reacción. El alcance de la alcoholisis con n-butanol se ha extendido a un gran número de sustratos (amidas primarias, secundarias y terciarias; aromáticas y alifáticas). La reacción también se ha estudiado en condiciones no solvolíticas con alcoholes más complejos. El catalizador es estable durante la reacción y puede ser reutilizado fácilmente. El mecanismo de reacción en la esterificación de benzamida con n-butanol catalizada por MOF-808-Zr se ha investigado mediante el análisis cinético empleando el modelo de LHHW y el estudio *in situ* de las interacciones moleculares por FT-IR.

En el capítulo 4, se ha investigado la deuteración por intercambio isotópico deuterio/hidrógeno catalizada por aminas soportadas en sílice comerciales empleando D₂O como fuente de deuterio. Este procedimiento es aplicable a una gran gama de sustratos, como compuestos carbonílicos, sales de organofosfonio, nitrocompuestos e, incluso, hormonas esteroideas. La estabilidad del catalizador, SiO₂-(CH₂)₃-NH₂, se mantiene hasta en 10 usos de reacción sin pérdidas significativas de la actividad.

Por último, en el capítulo 5, se afronta la síntesis y aplicación de PAFs homquirales donde se ha integrado el esqueleto del BINOL (1,1'-binaftil-2,2'-diol) y del BINBAM (1,1'-binaftil-2,2'-disulfonimida) generando tres nuevos PAFs activos en catálisis asimétrica: PAF-3,3'-(*S*)-BINOL, PAF-6,6'-(*R*)-BINOL y PAF-3,3'-(*S*)-BINBAM. En concreto, el PAF-6,6'-(*R*)-BINOL ha demostrado su actividad catalítica en la reacción de alquilación de aldehídos aromáticos con dietil-zinc y el catalizador PAF-3,3'-(*S*)-BINBAM es activo en la reacción aldólica de Mukaiyama y la reducción del doble enlace de compuestos carbonílicos α,β -insaturados.