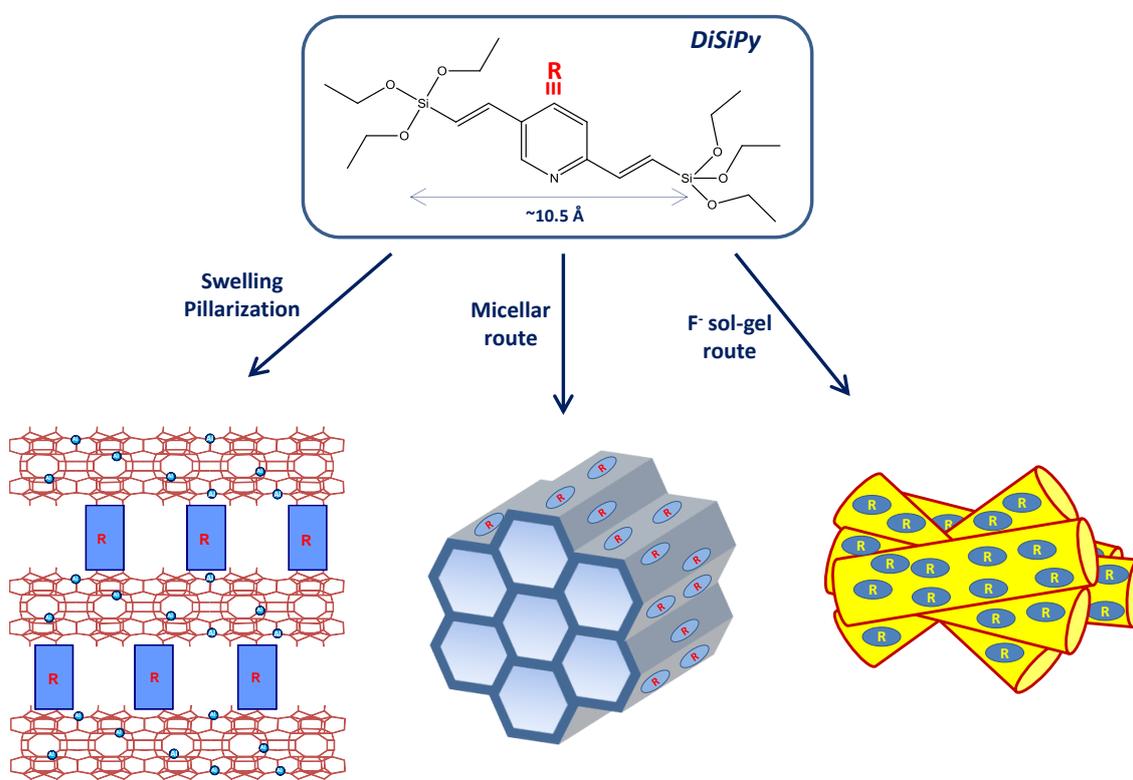


MATERIALES HÍBRIDOS POROSOS BASADOS EN UNIDADES DE PIRIDINA COMO ESLABONES ESTRUCTURALES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD



PROYECTO FINAL DE MÁSTER

Presentado por:

AIDÉ GAONA CORDERO

Dirigida por:

Dr. URBANO MANUEL DÍAZ MORALES



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Materiales híbridos: Concepto general.....	2
1.2. Tipos de unidades estructurales.....	5
1.2.1. Unidades estructurales inorgánicas.....	5
1.2.2. Unidades estructurales orgánicas.....	6
1.2.3. Unidades estructurales orgánicas-inorgánicas: Disilanos.....	7
1.3. Principales materiales híbridos.....	10
1.3.1. Materiales basados en redes estructurales metal- orgánicas (MOFs).....	11
1.3.2. Materiales híbridos organosilíceos.....	11
2. OBJETIVOS.....	16
3. EXPERIMENTAL.....	16
3.1. Preparación del disilano DisiPy como unidad estructural.....	16
3.2. Síntesis de Materiales Híbridos Mesoporosos Ordenados (MO).....	17
3.3. Síntesis de Materiales Híbridos Mesoporosos Desordenados (MD).....	18
3.4. Síntesis de Materiales Laminares Híbridos Pilareados (LP).....	18
3.5. Tests Catalíticos.....	19
3.6. Técnicas de Caracterización.....	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
4.1. Síntesis de la unidad estructural DisiPy.....	22
4.2. Síntesis y caracterización de los materiales híbridos.....	22
4.3. Actividad Catalítica.....	35
5. CONCLUSIONES.....	41

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

Debido a las necesidades actuales de la sociedad, el desarrollo de nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos es una de las temáticas más atractivas y emergentes dentro de la ciencia de materiales en los últimos años. La razón de esta tendencia viene dada por la existencia en estos sólidos de la adecuada combinación entre los diferentes componentes que constituyen su entramado estructural, conjugándose las propiedades que cada uno de ellos exhibe de manera individual e, incluso, mejorándolas. La óptima unión de unidades estructurales funcionales de naturaleza físico-química variada permitiría la preparación de materiales originales con propiedades características y, en algunos casos, únicas, con múltiples aplicaciones.

A lo largo de este trabajo se pretende mostrar la importancia que tienen los materiales híbridos en diferentes áreas tecnológicas como la catálisis, reflejando que se trata de un campo de investigación en plena expansión. Además, se pondrá de manifiesto la relevancia que tiene el método de síntesis en la obtención de nuevas familias de materiales porosos orgánicos-inorgánicos con diferente organización estructural y jerarquía porosa. La utilización de fragmentos moleculares con una doble misión, estructural y funcional, abre la posibilidad de diseñar materiales multiactivos con propiedades altamente específicas que puedan llevar a cabo procesos reactivos más complejos en una sola etapa.

Con este fin, en este trabajo, se estudiará la síntesis de una unidad estructural orgánica-inorgánica a partir de la cuál se generará una nueva familia de materiales híbridos con características laminares, micro- y/o mesoporosas con aplicaciones catalíticas, obtenidos a través del ensamblaje de láminas inorgánicas y de siloxanos *puente* orgánicos-inorgánicos (disilanos).

1.1 Materiales híbridos: Concepto general

El término *material híbrido* es muy amplio y engloba a un elevado número de sólidos, tan diferentes entre sí como polímeros de coordinación de alta cristalinidad o compuestos amorfos obtenidos a través de procesos sol-gel. En su sentido más general, un material híbrido se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica.¹

En la última década ha aumentado considerablemente la demanda de materiales con propiedades físico-químicas específicas, hecho que ha motivado a los investigadores a dirigir sus esfuerzos hacia el diseño de sólidos nanoestructurados híbridos. En este sentido, se han preparado materiales multicomponente formados por óxidos inorgánicos, moléculas orgánicas, complejos metálicos o, incluso, polímeros.² Dichos materiales son empleados en un amplio número de aplicaciones que pueden ir desde las más convencionales como catálisis,³ adsorción⁴ o separación⁵ hasta las más nanotecnológicas al ser empleados en microelectrónica,⁶ fotoluminiscencia,⁷ óptica no lineal⁸ y como sensores.

En los sólidos orgánicos-inorgánicos se combinan las ventajas de los materiales inorgánicos, como son su elevada estabilidad mecánica, térmica y estructural, sin perder las características de las moléculas orgánicas, es decir, flexibilidad y funcionalidad. Todo ello, hace que la preparación de nuevos sólidos híbridos sea una de las prioridades en el campo de la nanociencia debido a que son múltiples las combinaciones que se pueden establecer entre fragmentos orgánicos diferentes, con una o varias funcionalidades activas en cada uno de ellos, pudiéndose diseñar, *a priori*, materiales estructurados con propiedades y aplicaciones específicas.

Una definición más detallada de los materiales híbridos se puede realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura.⁹ Así, se denominan materiales híbridos de *Clase I* a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones *débiles*, tales como enlaces de Van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Por otra parte, existen los materiales híbridos de *Clase II* en los que se produce una interacción *fuerte* entre los diferentes componentes estructurales.¹⁰ No obstante, en general, se consideran híbridos de Clase II aquellos que se estructuran a través de enlaces, preferentemente, covalentes entre las unidades estructurales que les confieren una estabilidad, prácticamente, irreversible. Además, la interacción por medio de enlaces de coordinación, como es el caso de la unión de clusteres metálicos con ligandos orgánicos bidentados, también conduce a la formación de sólidos de elevada estabilidad que se pueden incluir dentro de los materiales híbridos de Clase II.

De modo que, son este tipo de sólidos híbridos de Clase II los que se pretenden obtener y estudiar a lo largo de este trabajo.

Tradicionalmente, los materiales híbridos de Clase I han sido los más estudiados debido a sus simples metodologías de preparación. Sería el caso de moléculas orgánicas ocluidas en el seno de matrices inorgánicas como la sílice, la combinación de partículas metálicas con polímeros orgánicos, así como la mezcla de dos o más redes poliméricas interpenetradas entre sí (**Figura 1**). Una importante familia de materiales de Clase I, muy estudiada en el campo de los catalizadores, sería aquella basada en la preparación e inclusión *in situ* de moléculas orgánicas (organocatalizadores) en el interior de cavidades microporosas presentes en silicatos o zeolitas (*ship-in-a-bottle*).¹¹

Por otra parte, sólidos híbridos de Clase II serían aquellos constituidos por unidades estructurales, orgánicas e inorgánicas, que se unen covalentemente o por enlaces de coordinación para generar materiales estructurados. Dentro de este grupo se encuentran, por ejemplo, aquellos sólidos formados por *clusters* metálicos conectados a polímeros orgánicos, redes poliméricas orgánicas e inorgánicas unidas entre sí o láminas inorgánicas separadas por pilares orgánicos insertados en la región interlaminaar (**Figura 1**).

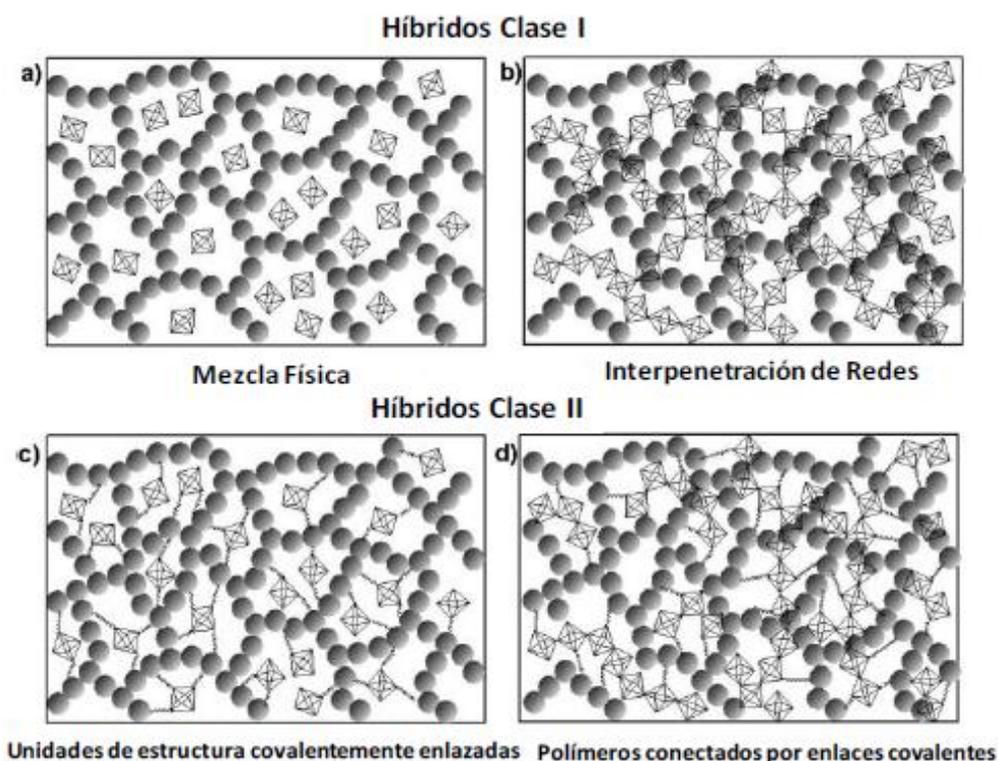


Figura 1. Diferentes tipos de materiales híbridos.

1.2 Tipos de unidades estructurales.

Para la preparación de materiales híbridos es necesaria la combinación adecuada de unidades estructurales de naturaleza orgánica e inorgánica, existiendo la posibilidad de emplear precursores en los que ya se encuentran conectados, previamente al proceso de síntesis, dichos fragmentos.

1.2.1 Unidades estructurales inorgánicas.

La obtención de sólidos orgánicos-inorgánicos, tanto de Clase I como de Clase II, está fundamentada en la incorporación en la red cristalina de, normalmente, uno de estos tres tipos de unidades de estructura de naturaleza inorgánica: silanos y sus derivados, especies metálicas, entre las que se incluyen nanopartículas, y láminas inorgánicas (**Figura 2**).

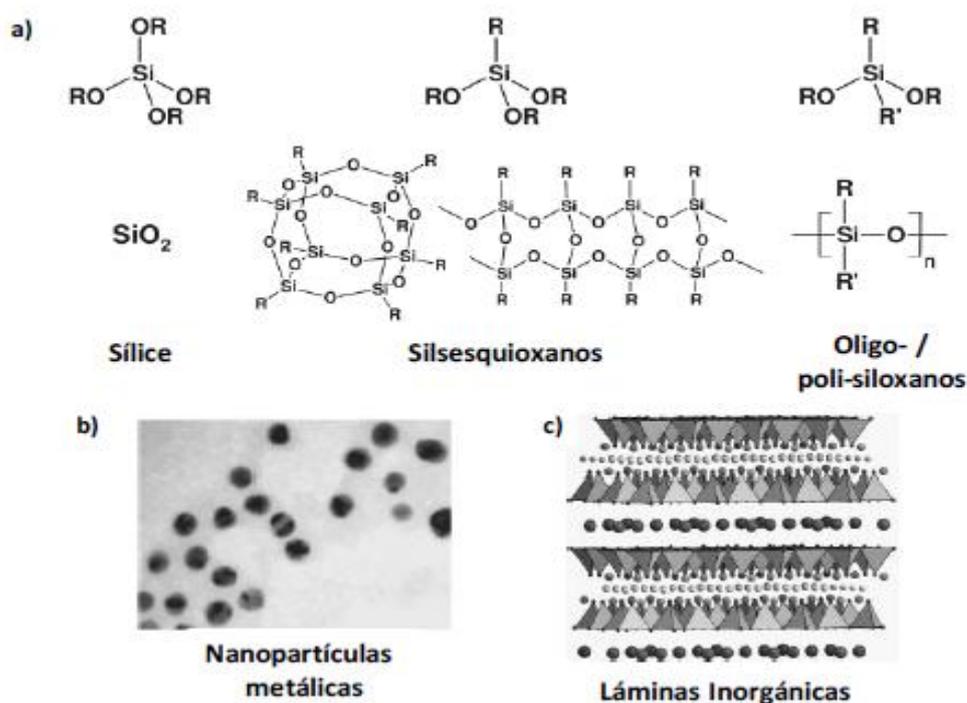


Figura 2. Unidades estructurales inorgánicas: (a) Silanos y sus derivados, (b) nanopartículas metálicas y (c) precursor laminar.

1.2.2 Unidades estructurales orgánicas.

La preparación más simple de materiales híbridos viene dada por la incorporación de pequeñas moléculas orgánicas en las cavidades de matrices inorgánicas porosas. No obstante, se han empleado moléculas más complejas, tales como oligómeros, polímeros o, incluso, enzimas como componentes de materiales híbridos. Entre las principales unidades estructurales de naturaleza orgánica se encuentran moléculas de reducidas dimensiones, macromoléculas y otro tipo de unidades discretas, tales como nanotubos de carbono, fullerenos o láminas de grafito (Figura 3).

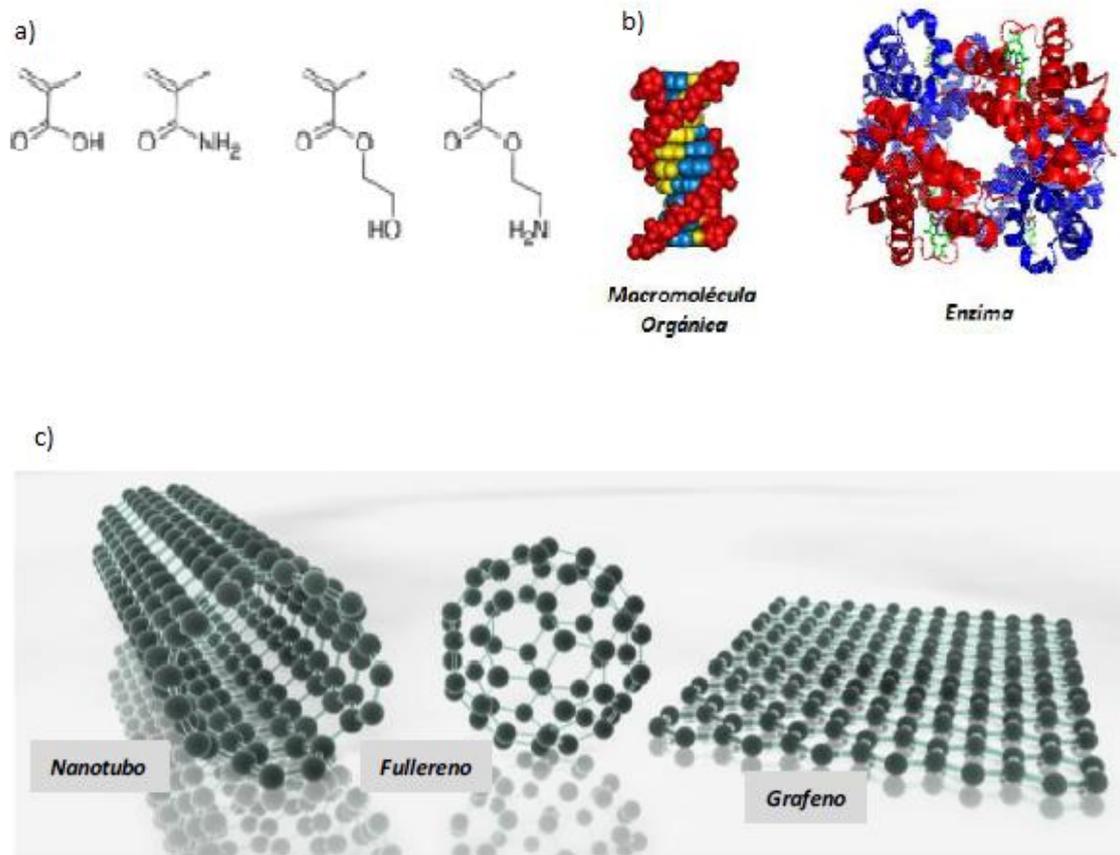


Figura 3. Unidades estructurales orgánicas: (a) moléculas de reducidas dimensiones, (b) macromoléculas y (c) otro tipo de unidades discretas.

1.2.3 Unidades estructurales orgánicas- inorgánicas: Disilanos.

Un tercer tipo de unidades estructurales, empleadas para la generación de materiales híbridos, serían aquellas en las que diferentes segmentos orgánicos e inorgánicos se encuentran previamente enlazados, a través de interacciones covalentes, constituyendo el monómero de partida. La utilización de este tipo de precursores en el proceso de síntesis facilita la preparación de materiales híbridos estables y homogéneos, ya que la interacción entre fragmentos orgánicos e inorgánicos se traslada directamente desde el monómero inicial hacia el sólido finalmente obtenido. Este hecho evita la separación entre las diferentes fases que componen el material, integrándose de manera efectiva en su red estructural.¹²

Tanto para el caso de unidades estructurales orgánicas como inorgánicas, existe la posibilidad a través de la modificación de los precursores de partida, ya sea previamente o bien *in situ* durante el mismo proceso de síntesis, crear estructuras con propiedades específicas. Es el caso de los complejos organometálicos, basados en la interacción existente entre *clusters* metálicos y espaciadores orgánicos multidentados, los cuales son empleados para la formación de polímeros de coordinación o estructuras metal-orgánicas tipo MOF. Del mismo modo, se ha planteado la posibilidad de preparar monómeros organosilíceos a través de la modificación de silanos con compuestos orgánicos para generar mono o disilanos que, posteriormente, son empleados en procesos sol-gel o de auto-ensamblaje molecular para la obtención de una gran variedad de materiales híbridos (**Figura 4**).

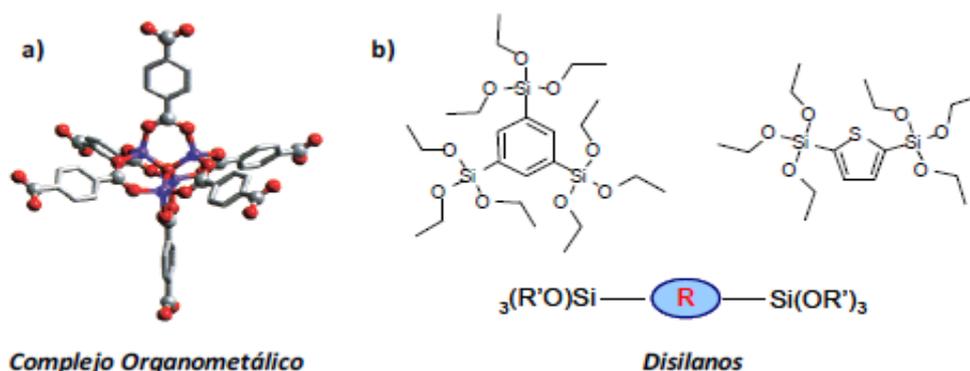


Figura 4. Ejemplos de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas: (a) Complejo organometálico y (b) Disilanos.

Dentro de los silanos obtenidos por su interacción con moléculas orgánicas, se puede distinguir entre los monosilanos que actúan como *modificadores* de la red estructural sílicea en la que se incorporan, introduciendo, en ocasiones, funcionalidades adicionales (*funcionalizadores*), y los *disilanos* (también denominados silsesquioxanos tipo *punte*) en los que los fragmentos orgánicos entran a formar parte real del entramado estructural, integrados en sus paredes cristalinas en lugar de estar colgando de la superficie de las mismas hacia las cavidades o canales porosos (**Figura 5**). Más concretamente, los disilanos poseen la fórmula general $(R'O)_3\text{-Si-R-Si-(OR')}_3$, donde R es la funcionalidad orgánica presente a modo de puente, la cual contiene los centros activos, correspondiendo R' a los grupos metilo o etilo. Este tipo de precursores orgánicos-inorgánicos suponen una alternativa a los monosilanos convencionales empleados en la síntesis de materiales híbridos organosilíceos.¹³

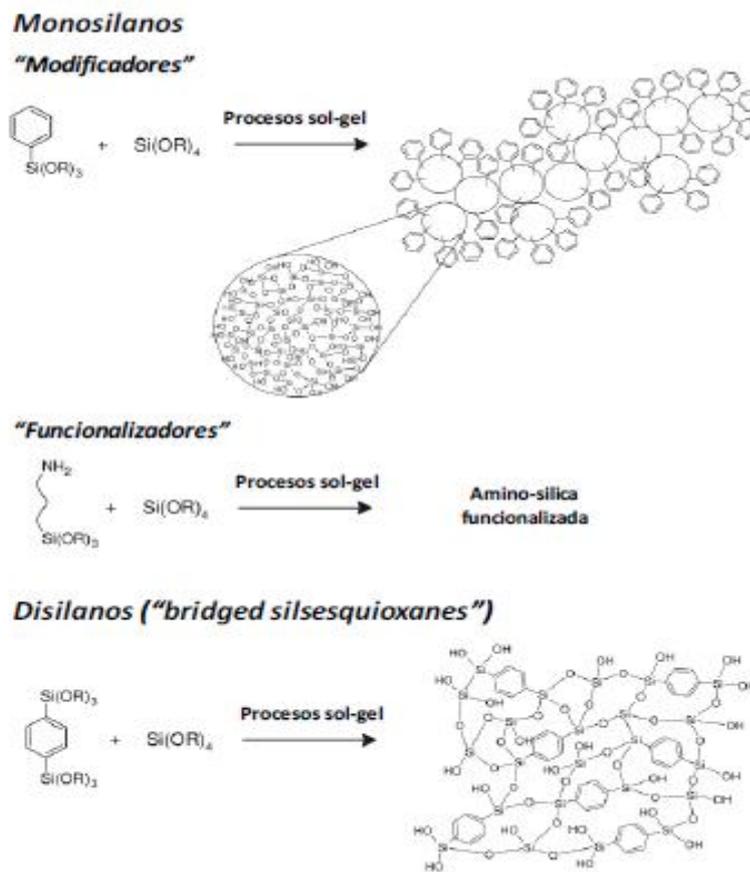


Figura 5. Silanos modificados, mono y disilanos, como unidades estructurales que intervienen en procesos de síntesis sol-gel para la obtención de materiales híbridos.

En general, es preferible el empleo de disilanos con grupos alcóxido terminales altamente reactivos. Estos grupos, tras un proceso de hidrólisis, se transforman en silanoles, siendo esta etapa varios órdenes de magnitud más lenta que en los precursores con grupos clorosilano, también empleados en la síntesis de materiales híbridos. Este hecho facilita que haya una mejor estructuración y una distribución más homogénea, entre los diferentes fragmentos orgánicos e inorgánicos, durante los procesos sol-gel en los que normalmente intervienen.

En la actualidad existe un número relativamente alto de disilanos comerciales que pueden ser empleados como unidades de estructuración (**Figura 6**), siendo *a priori* posible preparar monómeros de este tipo con una gran variedad de fragmentos orgánicos que contengan, a su vez, diversas funcionalidades. La naturaleza de dichos segmentos orgánicos, incluidos en los silsesquioxanos, influirá sobre el posterior proceso de estructuración sol-gel, así como sobre las propiedades finales de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos sintetizados.

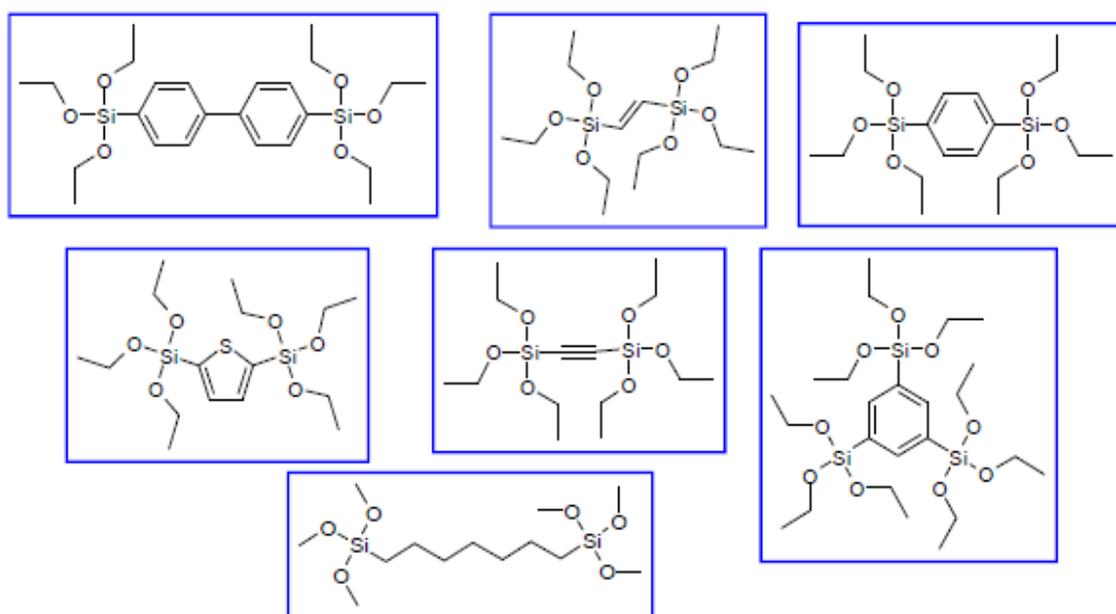


Figura 6. Algunos de los principales disilanos, empleados en la bibliografía, para la presentación de materiales híbridos organosilíceos.

1.3 Principales materiales híbridos

A lo largo de esta introducción, se han identificado dos tipos principales de unidades estructurales que permiten la incorporación de fragmentos orgánicos insertados en la red estructural de los materiales en los que entran a formar parte, enlazados con otros segmentos inorgánicos de manera estable y homogénea, los complejos organometálicos y las moléculas de disilano. El empleo de este tipo de precursores permite la preparación de dos tipos de familias de materiales híbridos de Clase II como son los sólidos metal-orgánicos, MOFs, y los híbridos organosilíceos partiendo de complejos organometálicos y disilanos, respectivamente. Por otra parte, es importante resaltar que existe un numeroso grupo de materiales orgánicos-inorgánicos que se obtienen a partir de precursores laminares inorgánicos, previamente sintetizados, por la intercalación o auto-ensamblaje de silanos modificados que se sitúan y estabilizan en la región interlaminares. En la **Figura 7** se muestra un esquema general de las principales familias de materiales híbridos de Clase II existentes y los sólidos que de ellas se derivan, clasificados en función del tipo de unidades estructurales que intervienen y de la metodología de síntesis empleada.

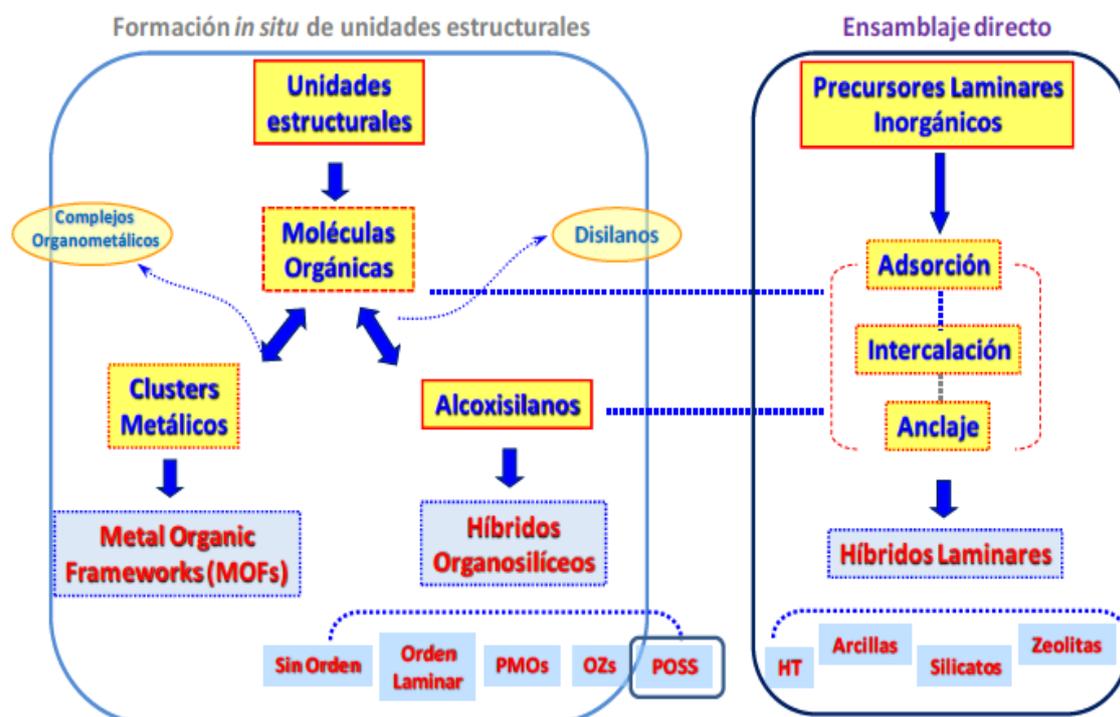


Figura 7. Clasificación de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de Clase II más representativos en función de las unidades estructurales que lo constituyen y del mecanismo de síntesis utilizado para su preparación.

1.3.1 Materiales basados en redes estructurales metal-orgánicas (MOFs).

Los materiales denominados MOFs (**Figura 8**) son sólidos porosos cristalinos, constituidos por redes tridimensionales basadas en clústeres metálicos (nodos) conectados a través de ligandos orgánicos bi o multidentados (espaciadores).¹⁴ La distribución ordenada de estas unidades estructurales conduce a la formación de sistemas de canales y cavidades a escala nanométrica, similar a los que se encuentran en los materiales zeolíticos. La elección adecuada de las subunidades y precursores estructurales empleados, así como la forma en la cual se conectan conduce a modificaciones sustanciales de la estructura porosa de los diferentes MOFs que pueden formarse.¹⁵

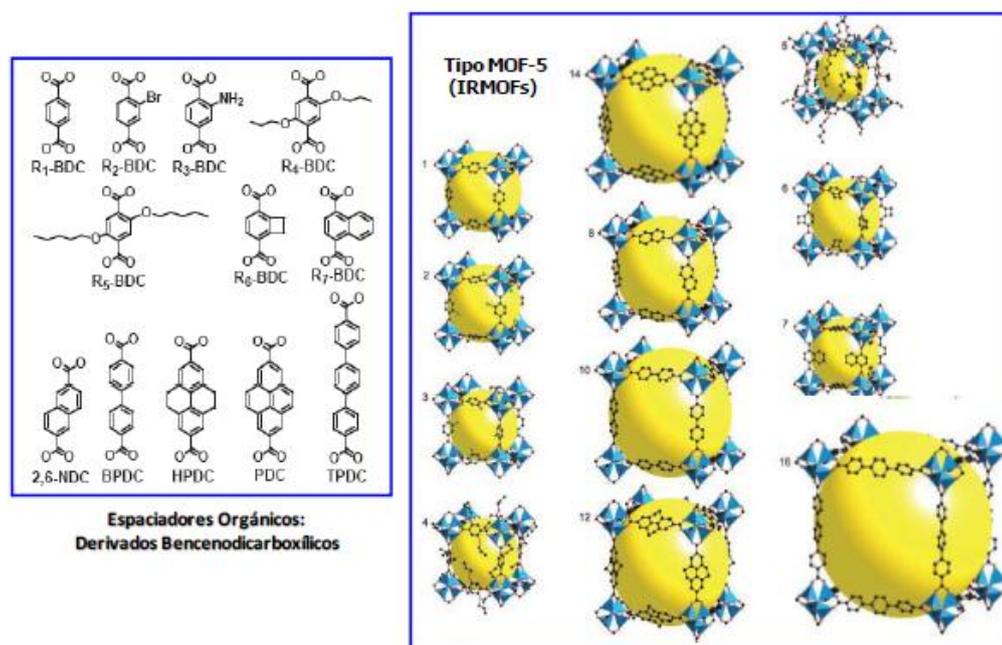


Figura 8. Estructuras metal-orgánicas de la familia del MOF-5 obtenidas por el empleo de diferentes tipos de moléculas bencenodicarboxilato como espaciadores orgánicos.

1.3.2 Materiales híbridos organosilíceos.

La utilización de moléculas de silanos, modificados previamente por fragmentos orgánicos, ha servido con frecuencia para obtener sólidos híbridos de variada organización estructural, con funcionalidades y propiedades texturales específicas. Dentro de esta metodología, el empleo de disilanos (silsesquioxanos *punte*) ha sido fundamental para lograr incorporar fragmentos orgánicos que se insertan en las paredes de los materiales formados, cumpliendo una doble misión, tanto de tipo estructural como de centro activo. Este hecho ha supuesto un avance significativo respecto al empleo de monosilanos convencionales, ya que se pasa de realizar procesos químicos que son llevados a cabo en los canales porosos de los materiales a otros en los que es el propio entramado estructural el que está implicado de forma activa. Además, la inserción estructural de unidades orgánicas en la red cristalina

permite incorporar un mayor número de funciones activas distribuidas homogéneamente comparado con el empleo de monosilanos anclados, sin llegar a bloquear de ningún modo los canales y las cavidades internas de los sólidos obtenidos.⁴¹ De modo que, dependiendo de las condiciones de síntesis y de los precursores empleados, se generan una gran variedad de sólidos orgánicos-inorgánicos que presentan diferentes propiedades.

Materiales microporosos: Organozeolitas.

Davis y col. fueron pioneros en este campo ya que lograron sintetizar tamices moleculares, con propiedades físico-químicas clásicas de zeolitas, en los que incorporaron diferentes grupos orgánicos, los cuales están realmente colgando de la superficie de sus paredes más que formando parte de ellas. Es decir, los segmentos orgánicos no se encuentran dentro de su entramado estructural si no que están anclados sobre el mismo. Los sólidos porosos así obtenidos, denominados OFMS (*Organic Functionalized Molecular Sieves*), apenas han encontrado aplicaciones para su uso, ya que la estabilidad de la parte orgánica es muy débil. Además, la presencia de los fragmentos orgánicos colgando de las paredes hace que el volumen poroso libre se reduzca considerablemente.

Con posterioridad a estos estudios, en el año 2003, Tatsumi y col. prepararon una nueva familia de Organozeolitas (OZ), también denominadas ZOL (*Zeolite with Organic group as Lattice*) en las que grupos orgánicos e inorgánicos estaban realmente formando la red estructural de materiales con características zeolíticas. Los resultados aportados reflejan que, efectivamente, se consiguieron introducir pequeños grupos orgánicos (normalmente metilénicos, $-\text{CH}_2-$) en la estructura de zeolitas tipo MFI, LTA o SOD. En estos casos, el nivel de incorporación de grupos orgánicos insertados era ciertamente limitado, no llegando en ningún caso a introducir más del 3% respecto al peso total del material final. Otro importante inconveniente de este tipo de materiales organozeolíticos es la facilidad que tienen las unidades $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ en fraccionarse, para formar grupos terminales $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$. No obstante, la principal novedad en la preparación de estos materiales organozeolíticos fue la utilización de precursores silsesquioxano, disilanos, durante el proceso de síntesis, los cuales condensaban y polimerizaban con las unidades inorgánicas silíceas para formar estructuras tridimensionales microporosas.¹⁷

Materiales mesoporosos: PMOs.

En el año 1999, tres grupos de investigación, liderados por Inagaki¹⁸, Ozin¹⁹ y Stein²⁰, sintetizaron independientemente un nuevo tipo de Organosílicas Periódicas Mesoporosas (PMOs) a partir de la hidrólisis y condensación de precursores organosilíceos silsesquioxano tipo puente, $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiRSi}(\text{OR}')_3$, denominados a lo largo de esta introducción disilanos, los cuales son empleados como fuente de silicio. Siguiendo

este procedimiento, en presencia de surfactantes, se consiguieron incorporar covalentemente fragmentos orgánicos directamente en el interior de la estructura de las paredes de los materiales mesoporosos.^{18,19} En este caso los grupos orgánicos se incorporan en el entramado estructural a través de enlaces covalentes, estando distribuidos de forma homogénea en las paredes que delimitan el sistema poroso. En la **Figura 9** se muestra la metodología general seguida para la síntesis de PMOs,² empleando para ello una ruta tradicional de auto-ensamblaje en presencia de surfactantes que actúan como agentes directores de estructura (ADEs).

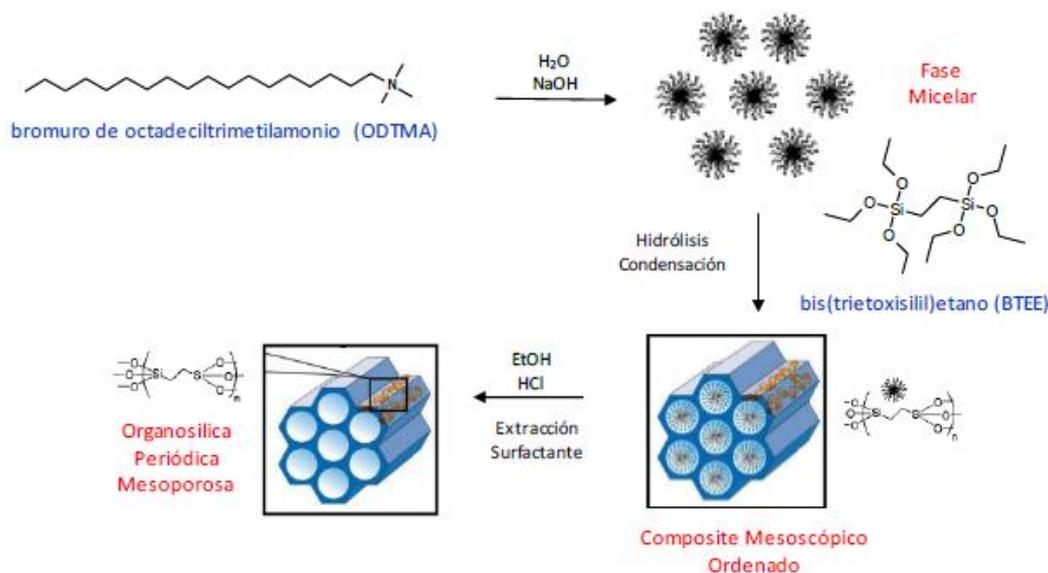


Figura 9. Proceso de auto-ensamblaje para la obtención de PMOs en presencia de surfactantes (ODTMA) y del disilano bis(trietoxisilil)etano (BTEE) como precursor organosilíceo.

Los PMOs se caracterizan por presentar una organización periódica de su sistema poroso, así como una estrecha distribución del diámetro de poro, tal y como ocurre con los materiales mesoporosos convencionales, presentando además las ventajas adicionales atribuidas a la distribución homogénea de fragmentos funcionales orgánicos insertados en su estructura sin que lleguen a bloquear sus canales mesoporosos libres. Por lo tanto, en estos materiales se conjugan las características de los sólidos silíceos mesoporosos junto con las propiedades aportadas por los segmentos orgánicos incorporados covalentemente en su red estructural. Además, presentan la particularidad de que sus propiedades físicoquímicas, tales como por ejemplo hidrofobia-hidrofilia, pueden ser modificadas *a priori* cambiando el grupo orgánico que actúa a modo de puente en el disilano de partida utilizado como precursor.²¹ Por otra parte, en este tipo de sólidos se aprecia una doble periodicidad: a largo alcance, debida al sistema de canales mesoporosos que siguen una simetría hexagonal, y a corto alcance, fruto de la distribución laminar de los fragmentos orgánicos que conforman las paredes del material.²²

La incorporación de unidades orgánicas en la estructura de los materiales mesoporosos, los convierte en prometedores candidatos para muy diferentes campos de aplicación, tales como adsorción, cromatografía, almacenaje, electrónica, magnetismo o fotoluminiscencia.²³ Sin embargo, es en la catálisis donde han encontrado un mayor número de aplicaciones debido a la posibilidad de insertar diferentes tipos de grupos funcionales, organocatalizadores, con propiedades muy variadas, los cuales pasan a formar parte de materiales sólidos porosos con las ventajas que eso conlleva, en cuanto a su estabilidad y reutilización. Así, gracias a la capacidad de introducir diferentes centros activos como espaciadores orgánicos, a partir de disilanos específicos, se han podido incorporar funciones ácidas,²⁴ básicas,²⁵ redox,²⁶ especies quirales²⁷ o incluso la combinación de varias de ellas, generándose, por lo tanto, catalizadores híbridos funcionales con organocatalizadores altamente específicos estabilizados en su estructura.

Materiales laminares.

Un elevado número de materiales híbridos son obtenidos a partir de precursores laminares inorgánicos de diferente naturaleza. En general, los sólidos que presentan una organización laminar son bidimensionales, estando constituidos por átomos ligados fuertemente entre ellos en dos direcciones del espacio dando lugar a láminas, las cuales, a su vez, interaccionan débil y perpendicularmente entre sí. La región existente entre las láminas, en la que se establecen dichas interacciones débiles, recibe el nombre de espacio interlaminar,⁵¹ siendo la zona donde se adsorben, anclan o intercalan diferentes compuestos orgánicos u organosilíceos para generar materiales híbridos, por lo general, de elevada accesibilidad.⁵²

Las características de los materiales orgánicos-inorgánicos obtenidos dependen tanto de las características físico-químicas de las láminas que constituyen el precursor inicial, así como de la facilidad que tienen dichos precursores para modificar su espaciado interlaminar y alojar especies orgánicas estabilizadas. Cuando se insertan moléculas de disilano en el espacio interlaminar, a modo de pilar, por ensamblaje directo con las láminas inorgánicas del precursor, se obtienen materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de Clase II (**Figura 10**) que no sólo poseen las características propias de los materiales pilareados, sino que también exhiben la funcionalidad aportada por los grupos orgánicos incorporados y estabilizados entre las láminas.

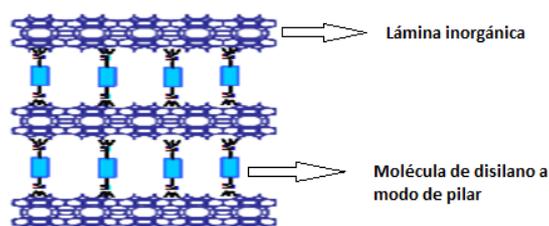


Figura 10. Representación esquemática de un material laminar pilareado.

Capítulo 2: OBJETIVOS

Los objetivos principales que se pretenden abordar en este trabajo, son los que se describen a continuación:

- Síntesis y empleo de un disilano que contiene unidades de piridina a modo de puente como unidad estructural orgánica-inorgánica (DisiPy), con una doble función, tanto estructural como funcional, para la generación de materiales híbridos con diferentes niveles de estructuración.
- Generación de materiales híbridos porosos orgánicos-inorgánicos con diferentes niveles de estructuración y jerarquía porosa mediante distintas rutas de síntesis: laminares pilareados (LP), mesoporosos ordenados o PMOs (MO) a través de rutas micelares y mesoporosos no ordenados (MD) mediante de procesos sol-gel en ausencia de surfactante. En todos ellos, se usará como fuente organosilíceas moléculas de DisiPy.
- Estudio de la capacidad de los disilanos de generar diversas familias de sólidos híbridos orgánicos-inorgánicos.
- Influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades finales de los materiales.
- Estudio de las propiedades fisico-químicas y evaluación catalítica de los distintos materiales obtenidos.

Capítulo 3: EXPERIMENTAL

3.1 Preparación del disilano DiSiPy como unidad estructural

La unidad estructural 2,5-bis[(E)-2-(trietoxisilil)vinil]piridina (DiSiPy) ha sido sintetizada en tres pasos. Este disilano será utilizado posteriormente como precursor para la generación de los distintos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Así, el procedimiento de síntesis es el que se describe a continuación:

2,5-bis(trimetilsilil)etenilpiridina (2)

En primer lugar, una suspensión de 2,5-diyodopiridina (**1**) (10 g, 30.2 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.845 g, 1.2 mmol) y CuI (0.115 g, 0.60 mmol) en *i*Pr₂NH (120 ml) y THF (40 ml) se enfrían en un baño de hielo a 0°C. Una vez enfriada la mezcla, se le añade trimetilsililacetileno (12.4 g, 126 mmol) bajo atmósfera inerte. Así, la reacción es agitada durante 24 h permitiendo su calentamiento hasta temperatura ambiente. La mezcla resultante es filtrada con el fin de eliminar el sólido insoluble, y el filtrado es concentrado bajo aplicación de vacío en un rotavapor. Para la eliminación de impurezas, la mezcla se pasa a través de una columna cromatográfica con sílica gel (hexano/AcOEt = 10:1). Finalmente, para obtener 2,5-bis(trimetilsilil)etenilpiridina (**2**), se hace pasar de nuevo por otra columna con sílica gel (hexano /AcOEt = 40:1), obteniéndose así el producto completamente purificado. (7.7 g, >95%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.25 (9 H, s), 0.26 (9 H, s), 7.38 (1 H, d, *J* = 8.24 Hz), 7.68 (1 H, dd, *J* = 8.24 Hz), 8.62 (1 H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ -0.2, -0.1, 97.4, 100.6, 101.1, 103.6, 120.2, 126.8, 139.0, 141.1, 152.9. Los datos de ¹H y ¹³C RMN fueron idénticos a los descritos previamente en la literatura.³⁰

2,5-Dietenilpiridina (3)

A una disolución de 2,5-bis(trimetilsilil)etenilpiridina (**2**) (2.97 g, 109.6 mmol) en THF (65 mL) se le añade *n*-Bu₄NF (THF 1.0 M, 25 mL, 25 mmol) y unas pocas gotas de agua bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita durante 24 h a temperatura ambiente, lavándose la mezcla, a continuación, en un decantador con CHCl₃/H₂O. Así, la fase orgánica es separada de la fase acuosa, que posteriormente es lavada con salmuera y secada con MgSO₄. A continuación, el disolvente orgánico es evaporado, sometiendo la mezcla a vacío. El producto deseado es separado de la mezcla mediante la adición de hexano bajo atmósfera de nitrógeno y vigorosa agitación, siendo separado así del sólido insoluble. Posteriormente, para recuperar el producto que aún pueda quedar retenido, se realiza el mismo proceso pero esta vez con una mezcla orgánica de hexano/AcOEt (8:1). Así, finalmente el disolvente es separado por evaporación siendo obtenido 2,5-dietenilpiridina (**3**) (1.07 g, 77%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.25 (1 H, s), 3.30 (1 H, s), 7.42 (1 H, dd, *J* = 7.32 Hz), 7.73 (1 H, dd, *J* = 10.52 Hz), 8.67 (1 H, m). Los datos de ¹H RMN fueron idénticos a los descritos previamente en la literatura.³⁰

2,5-Bis[(E)-2-(triethoxysilil)vinil]piridina (DiSiPy) (4)

A una disolución de 2,5-dietenilpiridina (**3**) (1.07 g, 8.42 mmol), [Rh(cod)Cl]₂ (83 mg, 0.168 mmol) y PPh₃ (177 mg, 0.67 mmol) en CH₃CN (41 mL), se añade trietoxisilano (5.53 g, 33.6 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a 100°C durante 24h. A continuación, la mezcla se deja enfriar y se filtra a través de un lecho de carbón activo y Celite bajo atmósfera inerte. Finalmente el disolvente es eliminado mediante vacío. El producto final obtenido es directamente empleado en la síntesis de los materiales híbridos para evitar su rápida degradación y descomposición. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.18–1.29 (18 H, m), 3.80–3.92 (12 H, m), 6.26 (1 H, d, *J* = 19.68 Hz), 6.70 (1 H, d, *J* = 19.68 Hz), 7.21 (1 H, d, *J* = 19.68 Hz), 7.30 (1 H, d, *J* = 19.20 Hz), 7.39 (1 H, d, *J* = 8.24 Hz) 7.77 (1 H, m), 8.62 (1 H, d, *J* = 2.28 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 18.2, 58.7, 121.0, 121.7, 123.3, 132.4, 133.5, 144.9, 147.8, 148.8, 155.1. Los datos de ¹H RMN fueron idénticos a los descritos previamente en la literatura.³⁰

3.2 Síntesis de Materiales Híbridos Mesoporosos Ordenados (MO)

Los materiales híbridos mesoporosos ordenados se sintetizaron disolviendo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) en agua en un bote cerrado de polipropileno, ayudando a su disolución mediante una continua agitación y un ligero calentamiento durante alrededor de 1 h. Una vez disuelto el CTABr, se disminuye el pH por debajo de 2 mediante adición de H₂SO₄. A continuación, se añade TEOS y DiSiPy como fuentes de sílice, y la mezcla se agita durante 3 h para favorecer la hidrólisis de los precursores. Finalmente, se añade NaOH hasta alcanzar un pH de 11, ocurriendo así la inmediata precipitación. La composición molar en el gel de síntesis es 1.0 CTABr : 6.7 SiO₂ : 0.8 H₂SO₄ : 4.2 NaOH : 1400 H₂O. La suspensión se agita durante 24 h y se deja envejecer otras 24 h más. Finalmente, se filtra y se lava con agua y se deja secar a 100°C durante toda la noche. Así, se han obtenido los materiales MO-5, MO-15, MO-30 y MO-100 cuando un 5%, 15%, 30% y 100% de los moles totales de sílice se han incorporado en el gel en forma de DiSiPy.

Los materiales MO fueron sometidos a extracción y desprotonación de forma simultánea mediante reflujo con una disolución de etanolamina en etanol (20 vol.%) a 80°C y 15 h, siendo repetido este proceso. A continuación, el sólido se lava con etanol y dietiléter. Tras esta etapa de extracción y desprotonación, las muestras se secan a vacío durante 24 h.³¹

3.3 Síntesis de Materiales Híbridos Mesoporosos Desordenados (MD)

Los materiales MD fueron obtenidos a partir de una mezcla de tetrametilortosilicato (TMOS) y DisiPy en adecuadas proporciones, actuando ambos como únicas fuentes de sílice. Para ello, se prepara una disolución de estos dos precursores en metanol, y se le añade una disolución de NH_4F bajo vigorosa agitación, teniendo lugar así la hidrólisis y condensación de los precursores silíceos. La agitación se mantiene hasta que ocurre la gelificación. La mezcla de reacción presenta la siguiente composición molar: $1 \text{ SiO}_2 : 4 \text{ MeOH} : 4 \text{ H}_2\text{O} : 0.00313 \text{ NH}_4\text{F}$. A continuación, el gel se deja envejecer durante 24 h a 36°C y posteriormente se deja secar durante otras 24h en una estufa a 150°C . Finalmente, los sólidos obtenidos se lavaron con etanol durante 24 h bajo agitación constante para eliminar las moléculas de disilano que pudieran quedar ocluidas y no incorporadas en el material. Por último, los sólidos se secaron a 60°C durante toda la noche.⁵³ MD-10, MD-30, MD-50 y MD-100 fueron obtenidos cuando un 10%, 30%,50% y 100% de los moles totales de sílice son añadidos en forma de DisiPy como precursor organosilíceo.

3.4 Síntesis de Materiales Laminares Híbridos Pilareados (LP)

La preparación de este tipo de materiales híbridos laminares se llevó a cabo siguiendo una metodología descrita en la bibliografía⁵⁴ que consta de varias etapas:

Síntesis del precursor laminar zeolítico MWW (MWW-P)

Normalmente, la síntesis del precursor laminar zeolítico MWW se realiza a partir de una disolución de 0.46 g de aluminato sódico (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O , Carlo Erba) y 1.62 g de hidróxido de sodio (98%, Aldrich) en 203.90 g de agua destilada, a la cual se le añaden 12.70 g de hexametenimina (HMI, 98%, Aldrich) y 15.72 g de sílica (Aerosil 200, Degussa). La mezcla obtenida se agita vigorosamente durante 30 min a temperatura ambiente, lo que provoca la formación de un gel con una relación silicio/aluminio de 50. La cristalización del precursor laminar se lleva a cabo en un autoclave de acero inoxidable bajo presión autógena a 408 K sometido a agitación durante 11 días. El sólido formado tras la cristalización se filtra y se lava con agua destilada hasta alcanzar un $\text{pH} < 9$. El sólido filtrado y secado en la estufa durante 12 h a 333 K muestra un Difractograma de Rayos X (DRX) característico del precursor zeolítico laminar MWW.

Hinchamiento del precursor zeolítico laminar MWW

Para preparar el hinchamiento del material laminar MWW, se dispersan 10 g de éste en 40 g de H₂O Milli-Q y 200 g de una disolución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTMA, 25 wt %, 50% de intercambio Br⁻/OH⁻), alcanzándose un pH de 12.5. La mezcla resultante, se somete a reflujo a 353 K durante 16 h, obteniéndose el material hinchado. El sólido se recupera por centrifugación, se lava con agua destilada y se seca a 333 K durante 12 h.

Pilarización con DisiPy

Para el proceso de pilarización, 0.5 g del precursor hinchado se agitan vigorosamente con 0.5 g de DisiPy en una disolución de 50 mL de dioxano durante 2 días a 353 K bajo atmósfera de nitrógeno. El sólido ya pilareado, se filtra y se lava primero con dioxano y posteriormente con etanol. Finalmente, el sólido se seca a temperatura ambiente durante 5 días.

Proceso de extracción

La eliminación del CTMA empleado como agente hinchante y la desprotonación del agente pilareante (DisiPy) se lleva a cabo de forma simultánea a través de un tratamiento con una disolución de etanolamina en etanol (20 vol.%) a 80°C y 15h. Este proceso es, a continuación repetido. Tras este doble tratamiento, el sólido se filtra y se lava con dioxano y posteriormente con etanol. Finalmente, se realiza un lavado final con etanol durante 48 h para eliminar la etanolamina que haya podido quedar retenida en el material. El sólido ya lavado, se seca a vacío durante 24 h.

3.5 Tests Catalíticos

Knoevenagel condensation

Las reacciones de formación de enlaces C-C se llevaron a cabo en un reactor cónico cerrado bajo atmósfera de nitrógeno y agitación magnética. Más concretamente, una mezcla de benzaldehído (2.92mmol) y acetoacetato de etilo (1.77 mmol) se agitó magnéticamente a 353 K bajo atmósfera de nitrógeno en presencia del catalizado (2.6 mol% N). Para estas pruebas catalíticas no se utilizó disolvente en el medio de reacción. Para el estudio de la reusabilidad y estabilidad de los catalizadores, el catalizador una vez utilizado se filtra, se lava con etanol y se seca en a 333 K. Este proceso es repetido sucesivamente tras cada ciclo catalítico.

Reacción cascada

Una mezcla de dimetilacetal benzaldehído (1.08 mmol), malononitrilo (1.06 mmol), H₂O (19.1 μ L) y el catalizador laminar pilareado (LP, 25 mg, 2.5 mol % N) se introdujeron en un reactor con agitación magnética a 363 K bajo atmósfera inerte de nitrógeno. En este caso, la reacción fue llevada a cabo en presencia de disolvente, en concreto, en presencia de 1 mL de acetonitrilo. La cinética de la reacción se siguió mediante la toma de muestras en el intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 11 h.

En todas las reacciones que se han llevado a cabo, se tomaron muestras periódicamente durante la reacción y se analizaron por cromatografía gaseosa (HP-5 column, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) con un detector FID. El programa de temperatura con el que se ha trabajado es el siguiente: 80°C durante 2 minutos, calentamiento a 300°C con una rampa de 30°C/min, manteniéndose a esta temperatura durante 5 minutos.

3.6 Técnicas de caracterización

La unidad estructural DisiPy y los productos intermedios obtenidos a lo largo de su preparación fueron analizados mediante RMN de ¹H y ¹³C empleando un equipo Bruker 300. Los desplazamientos químicos se mostraron en ppm relativos a la señal del tetrametilsilano al que se le asigna un valor de 0 ppm. Los datos para el RMN ¹H se presentaron de la siguiente manera: desplazamientos químicos (δ , ppm), multiplicidad (s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, dd = doble doblete), constante de acoplamiento e integración. Los datos para el RMN de ¹³C se presentaron como en forma de desplazamientos químicos (δ , ppm). Los desplazamientos químicos son referidos a los productos puros aislados.

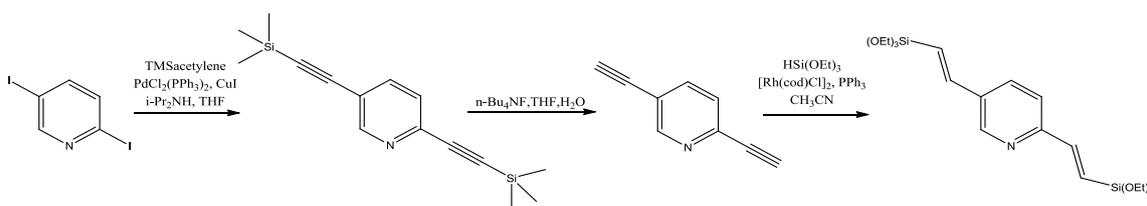
Todos los sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, Análisis Elemental, RMN de sólidos (¹³C, ²⁹Si, ²⁷Al) y adsorción de N₂. El análisis de Rayos X se realizó con un difractómetro Philips X'PERT equipado con un detector proporcional y un monocromador secundario de grafito. Los datos se recogen paso a paso sobre la región angular en el intervalo $2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, con un tiempo de acumulación de 20 s/paso (0,02° 2 θ) y con una radiación de K α ($\lambda = 1.54178$ Å). Los contenidos de C, N e H se determinaron mediante un analizador elemental Carlo Erba 1106. El Análisis Termogravimétrico y Diferencial (TGA-DTA) se llevó a cabo en flujo de nitrógeno con un Metler Toledo TGA/SDTA 851E. Los análisis volumétricos se llevaron a cabo mediante isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en un Micromeritics ASAP2010. Previamente a la medida de las isotermas en los materiales, las muestras son pretratadas a 100°C durante 12 h. La superficie específica BET³² fue calculada a partir de los datos de adsorción de nitrógeno a una presión relativa que varía en el rango de 0.04 a 0.2. El volumen total de poro³³ fue obtenido a partir de la

cantidad de N_2 adsorbido a la presión relativa P/P_0 de ~ 0.99 . El área superficial externa y el volumen de microporo fueron estimados con el método t -plot en el rango de t comprendido entre 3.5 y 5. El diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron siguiendo el método³⁴ Barret–Joyner–Halenda (BJH) en la parte de adsorción de las isothermas. Los espectros de RMN de sólidos fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando giro en ángulo mágico (MAS) en un espectrómetro Bruker AV-400. El espectro de ^{29}Si se registró a 79.5 MHz con una sonda de 7 mm Bruker BL-7, usando pulsos de 3.5 μs correspondiente a un ángulo de giro de $3/4 \pi$ radianes y un tiempo entre pulsos de 240 s. Los espectro de ^{27}Al se obtuvieron a 104.2 MHz utilizando una sonda de 4 mm Bruker BL-4 con pulsos de 0.5 μs correspondientes a un ángulo de giro de $\pi/20$ radianes con un tiempo de 2 s entre pulsos. Para la obtención del espectro de polarización cruzada (CP) de ^1H y ^{13}C se requirió el uso de un pulso de 5 μs para ^1H , con un ángulo de giro de 90° , un tiempo de contacto de 5 ms y un tiempo entre pulso de 3 ms. En el caso del espectro de ^{13}C se utilizó una sonda de 7 mm Bruker BL-7 y una velocidad de giro de 5 kHz. Los espectros de ^{13}C , ^{29}Si y ^{27}Al están referidos a la adamantina, tetrametilsilano y una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente.

Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de la unidad estructural DisiPY

El disilano utilizado como unidad estructural conteniendo unidades de piridina a modo de puente orgánico entre dos grupos terminales trialcoxisilil, se preparó mediante la reacción directa de 2,5-diiodopiridina (**1**) para formar 2,5-bis(trimetilsililetenil)piridina (**2**), usando como catalizador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en un primer paso. La posterior adición de $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ permitió la obtención de 2,5-dietenilpiridina (**3**) que en presencia de un catalizador de Rh, se transforma finalmente en 2,5-bis[(*E*)-2-(trietoxisilil)-vinil]piridina (**4**) a través de un proceso de hidrosililación³⁰ Este producto se trata del precursor orgánico-inorgánico, también llamado DisiPy, que se va a usar en la síntesis de los diferentes materiales híbridos que se describen más adelante y que serán objeto de estudio. Es importante remarcar el uso de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ como catalizador en el proceso de hidrosililación, ya que favorece la selectiva formación del isómero con una *trans*- β adición tal como se describió en la bibliografía.⁵⁵ En el **Esquema 1** se especifican los detalles acerca de la preparación del disilano que se va a emplear como precursor (**4**).



Esquema 1. Preparación del precursor orgánico-inorgánico con unidades de piridina como puente orgánico (DisiPy).

4.2 Síntesis y caracterización de los materiales híbridos

Varias rutas de síntesis se han llevado a cabo utilizando el disilano DisiPy como precursor orgánico-inorgánico. Así, se han obtenido tres tipos de materiales híbridos con diferente organización estructural y jerarquía porosa, conteniendo en todos los casos, unidades de piridina como unidades estructurales activas que forman parte de la red del material. Este hecho confirmaría la capacidad de los disilanos para formar diferentes tipos de materiales híbridos en función de las condiciones de síntesis. En la **Figura 11**, se muestra una representación artística de las rutas de síntesis estudiadas en este trabajo y de las distintas estructuras consecuentemente formadas.

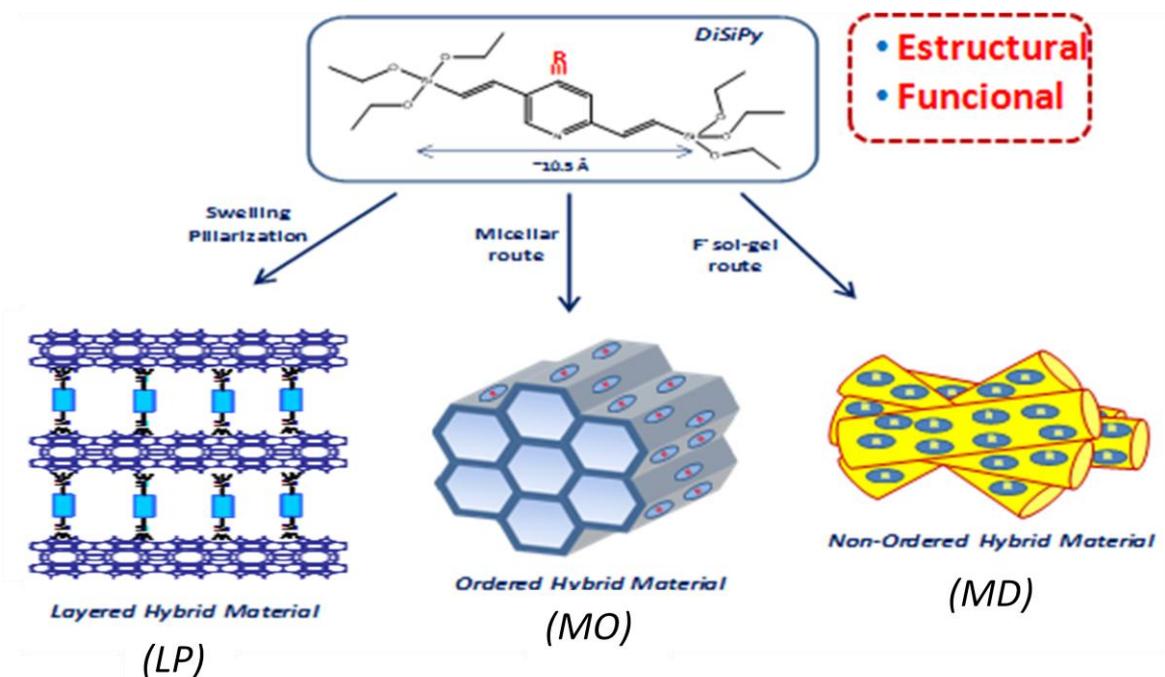


Figura 11. Representación artística de los distintos materiales formados actuando el disilano DisiPy como unidad estructural.

En concreto, el precursor laminar zeolítico (Si/Al=50) es utilizado para la obtención de materiales híbridos pilareados (LP), en el que se insertan fragmentos de silil-piridina localizados en el espacio interlaminar a modo de pilar entre las láminas individuales de MWW. Además, los monómeros de DisiPy se emplean como fuente organosilíceas para sintetizar materiales híbridos porosos, tanto Desordenados (MD) como Ordenados (MO), a través de un proceso sol-gel catalizado por aniones fluoruro en ausencia de agentes directores de estructura (ADE's) o mediante rutas micelares por co-condensación en presencia de un adecuado surfactante en medio ácido, respectivamente. En estos dos últimos casos, se utilizan además otras fuentes adicionales de sílice (TMOS o TEOS) de manera que junto con el disilano (DisiPy) forman unidades estructurales tetraédricas SiO_4 , unidas de forma covalente entre sí.

En el caso del material híbrido pilareado (LP), la preparación se llevó a cabo mediante una efectiva intercalación del DisiPy entre las láminas de MWW, tras su previo hinchamiento con CTMA, a través de un intercambio iónico. Las unidades estructurales conteniendo piridina como fragmento orgánico a modo de puente, se unen covalentemente a la superficie externa de las láminas mediante la interacción química de los grupos alcoxi terminales del DisiPy y los silanoles superficiales de las láminas inorgánicas. Finalmente, el agente hinchante es eliminado mediante un proceso de extracción, obteniendo así el material híbrido pilareado final (LP) (ver **Figura 11**).

A partir de los difractogramas de Rayos X, es posible confirmar la efectiva intercalación del DisiPy en el espacio interlaminar del precursor zeolítico Al-MWW(P) (**Figura 12**). El difractograma de dicho precursor (**Figura 12a**) exhibe las bandas *00l* características del precursor MWW, centradas en 27.1 Å y 13.6 Å correspondientes a las bandas (001) y (002), respectivamente, corroborando que efectivamente las láminas MWW están dispuestas y ordenadas perpendicularmente al eje c. Si se considera la presencia del agente director de estructura (hexametilenoimina, HMI) y de las moléculas de agua entre las láminas MWW, y se tiene en cuenta que el espacio basal es ~27 Å, se confirmaría que el espesor individual de cada lámina es ~ 25 Å, tal como se había determinado previamente en bibliografía³⁷. Tras el proceso de hinchamiento, la distancia basal aumenta a 42.1 Å debida a la efectiva incorporación de las moléculas de CTMA⁺ en el espacio interlaminar (**Figura 12b**), separando las láminas unas de otras. Tras el proceso de pilarización con el disilano, la distancia basal oscila en un amplio intervalo que varía entre 32-43 Å, aproximadamente, manteniéndose también en el material híbrido pilareado final (**Figura 12d**). Considerando que el espesor de las láminas MWW es de ~25 Å, se confirmaría la efectiva intercalación de las unidades de silil-piridina (longitud molecular de 10.5 Å), aunque la disposición de los pilares orgánicos en el espacio interlaminar y la distancia entre las láminas no parece ser regular, lo que explicaría el amplio rango con el que se presenta la distancia basal. Sin embargo, esta pobre homogeneidad en la disposición de los pilares, no es un obstáculo para confirmar la efectiva intercalación de unidades DisiPy en el espacio interlaminar. Adicionalmente, es importante señalar que, en todos los difractogramas, se observa una banda centrada en ~12 Å correspondiente a la reflexión (100), confirmándose así la integridad estructural de cada lámina individual MWW que se preserva, por lo tanto, durante las diferentes etapas de síntesis del material híbrido laminar pilareado (LP).

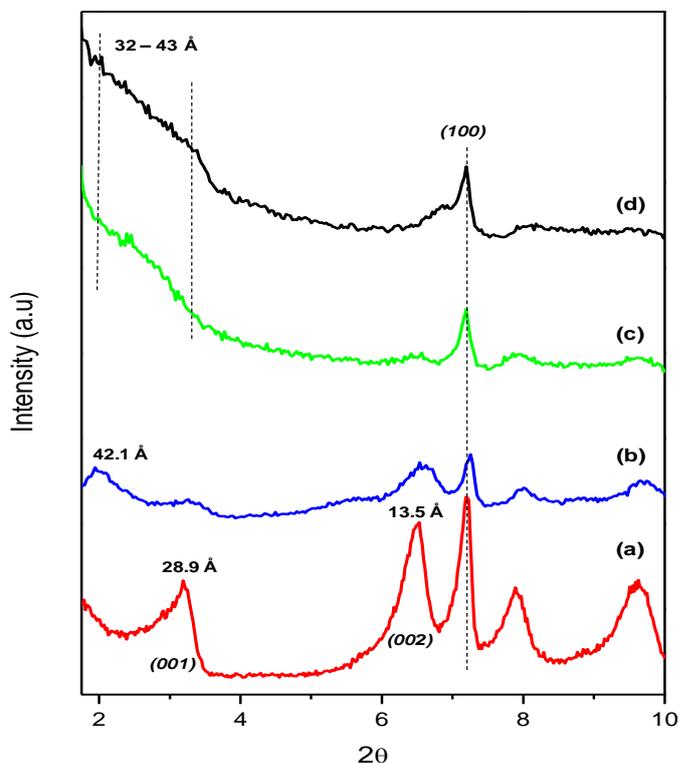


Figura 12. Difractogramas de Rayos X: (a) Precursor laminar Al-MWW(P), (b) precursor hinchado, Al-MWW-CTMA, (c) precursor pilareado, Al-MWW-CTMA-DisiPy y (d) material híbrido pilareado extraído (LP) basado en láminas individuales de MWW separadas por fragmentos de piridina localizados en el espacio interlaminar.

Los materiales híbridos porosos obtenidos mediante una ruta micelar, a través de procesos de co-condensación en presencia de surfactantes (MO), exhiben bandas de difracción a bajo ángulo, propias de los sólidos porosos ordenados, los cuáles presentan una alta homogeneidad porosa y regularidad estructural (**Figura 13-II**). Sin embargo, cuando la cantidad de DisiPy utilizada durante el proceso de síntesis es demasiado elevada (>30% mol del total SiO₂), la homogeneidad y el orden a largo alcance se van perdiendo progresivamente, lo que se traduce en una fuerte reducción en la intensidad de la banda (100) y su total ausencia en los difractogramas de las muestras en las que se ha utilizado el DisiPy como única fuente organosilíceica (MO-100% DisiPy). Estos resultados muestran que sólo es posible obtener materiales bien ordenados cuando la cantidad de disilano, conteniendo piridina a modo de puente, varía entre un 5 y un 30% molar del contenido total en silicio. Bajo estas condiciones, los fragmentos orgánicos (DisiPy) actúan como efectivas unidades estructurales, facilitando la óptima estructuración y buena distribución de las unidades estructurales orgánicas e inorgánicas y por lo tanto, favoreciendo la generación de materiales híbridos porosos homogéneos con simetría hexagonal. En la bibliografía, se han descrito PMOs (periodic mesoporous organosilicas) preparados únicamente a partir de disilanos, conteniendo también unidades de piridina a modo de puente, como fuente de silicio en medios alcalinos, siendo estas condiciones de síntesis distintas a las estudiadas en este trabajo, donde se emplea un medio ácido para obtener los sólidos porosos.³⁰ Similares difractogramas de Rayos X se han obtenido para las muestras sin

extraer, indicando que efectivamente también se ha conseguido una homogénea porosidad y alta regularidad en los materiales recién sintetizados partiendo de geles con una cantidad de DisiPy inferior al 30% molar del contenido total en silicio (**Figura 13-I**). Así, estos materiales presentan las bandas (100), (110) y (200) características de los materiales M41S con simetría $P6mm$ cuando la cantidad del precursor introducida está entre un 5%-10% de los moles totales de silicio.

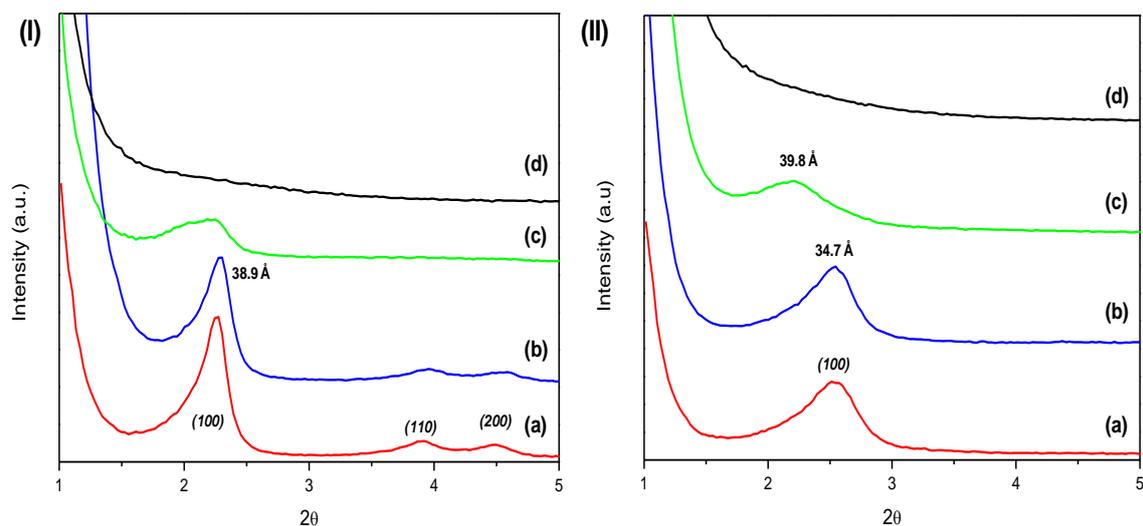


Figura 13. Difractogramas de Rayos X de las muestras sin extraer (I) y extraídas (II) de los materiales híbridos MO obtenidos a través de rutas micelares utilizando diferentes cantidades del precursor DisiPy en el gel de síntesis (a) 5%, (b) 15%, (c) 30% and (d) 100%., respecto a moles totales de SiO_2

Por otro lado, los materiales híbridos porosos no ordenados sintetizados a partir de DisiPy y TMOS como fuentes de silicio, obtenidos a través de una ruta sol-gel en medio fluoruro, no exhiben bandas de difracción a bajo ángulo, confirmando su baja homogeneidad porosa y su pobre regularidad estructural, tal como se conoce para este tipo de materiales porosos organosilíceos, obtenidos a pH neutro y bajas temperaturas a través de procesos de hidrólisis y policondensación entre especies hexafluorosilicatos formadas en el medio de reacción.³⁸

La presencia de fragmentos de piridina en las matrices inorgánicas de los materiales porosos se siguió mediante Análisis Elemental y Análisis Termogravimétrico. EL contenido en C, H y N, y el porcentaje de la fracción orgánica contenida en los materiales se muestra en la **Tabla 1**. La presencia de carbono y nitrógeno en los sólidos finales tras el correspondiente proceso de extracción, en el cuál se elimina el agente director de estructura, agente hinchante o moléculas de surfactante, es una clara indicación de la incorporación de fragmentos orgánicos conteniendo piridina (oscilando entre 10%-30% wt) en la estructura de los materiales, ya que los átomos de carbono que permanecen en las muestras extraídas, sólo pueden tener como origen el disilano DisiPy.

Más concretamente, se observa que los materiales ordenados porosos son aquellos que poseen mayor contenido en nitrógeno (~3%), mostrando valores superiores al resto de materiales híbridos (desordenados y pilareados), lo que indica que la efectiva incorporación de unidades de piridina en la estructura es más elevada para el caso de los materiales tipo MO. Además, se ha detectado que existe un límite de incorporación de las unidades de piridina en estos materiales ordenados (MO), ya que similares contenidos de nitrógeno se han obtenido independientemente de la cantidad de DisiPy utilizada durante el proceso de síntesis. Este hecho podría corroborar que no es posible obtener materiales ordenados porosos, en medio ácido, formados únicamente por unidades estructurales de silil-piridina, favoreciéndose en estas condiciones la ruptura del enlace Si-C.^{39,40} Sin embargo, el contenido en nitrógeno podría estar ligeramente alterado por la presencia residual de moléculas de surfactante utilizadas durante la co-condensación de la ruta micelar, las cuáles no han sido completamente eliminadas a través del proceso final de extracción. Este hecho podría implicar la ligera modificación de la relación C/N comparado con el valor teórico esperado (C/N=9), siendo inapreciable la diferencia para el caso de las muestras sintetizadas a través de la ruta sol-gel en ausencia de agentes directores de estructura. En general, este resultado confirma que la composición química de los fragmentos orgánicos, basados en unidades de piridina, son preservados durante el proceso de estructuración.

Tabla 1. Contenido orgánico obtenido a partir del Análisis Elemental y Análisis Termogravimétrico de los materiales híbridos sintetizados a partir de monómeros de DisiPy usados como precursor orgánico-inorgánico.

Muestra	Método de Síntesis	N (% wt)	C (% wt)	C/N ^a	Contenido Orgánico	
					EA ^b	ATG ^c
MO-30	Ruta micelar	3.2	16.3	6.0	22.4	24.8
MO-100		3.4	22.6	7.8	29.2	31.3
MD-30	Ruta sol-gel en medio fluoruro	0.8	6.5	9.5	8.8	11.8
MD-50		1.0	7.8	9.1	10.5	13.7
LP	Pilarización de Al-MWW(P)	1.5	10.0	7.8	13.3	14.1

^a Relación molar. ^b Contenido orgánico a partir del Análisis Elemental (C,H,N). ^c Contenido orgánico obtenido a partir del Análisis Termogravimétrico sin la contribución del agua de hidratación.

Las medidas del Análisis Termogravimétrico confirman los datos obtenidos a partir del Análisis Elemental (**Tabla 1 y Figura 14**), coincidiendo prácticamente el valor del contenido orgánico obtenido por ambas técnicas. En general, a partir de las curvas diferenciales DTA de las muestras sin extraer, es posible observar cuatro pérdidas de

peso principales: (I) agua de hidratación, (II) moléculas de surfactante o agentes hinchantes, (III) fragmentos orgánicos procedentes del DisiPy y (IV) agua de deshidroxilación. Estas cuatro contribuciones se observan claramente tanto en los materiales porosos ordenados (MO), como en los materiales laminares pilareados (LP). Lógicamente, en el caso de los materiales porosos no ordenados (MD), la contribución (II) procedente de los agentes directores de estructura no está presente. También, cabría remarcar que la pérdida asignada al fragmento orgánico derivado del DisiPy se descompone en dos contribuciones (**Figura 14**), la primera es debida a los fragmentos de etileno enlazados a los grupos alcóxido terminales (pérdida de peso a $\sim 350^{\circ}\text{C}$) y la segunda corresponde a las unidades de piridina ($\sim 450^{\circ}\text{C}$). La completa ausencia de la contribución (II) en las muestras obtenidas tras el proceso de extracción confirma la efectiva eliminación de las moléculas de surfactante o agente hinchante, permaneciendo mayoritariamente las unidades de piridina incorporadas en la estructura de los sólidos.

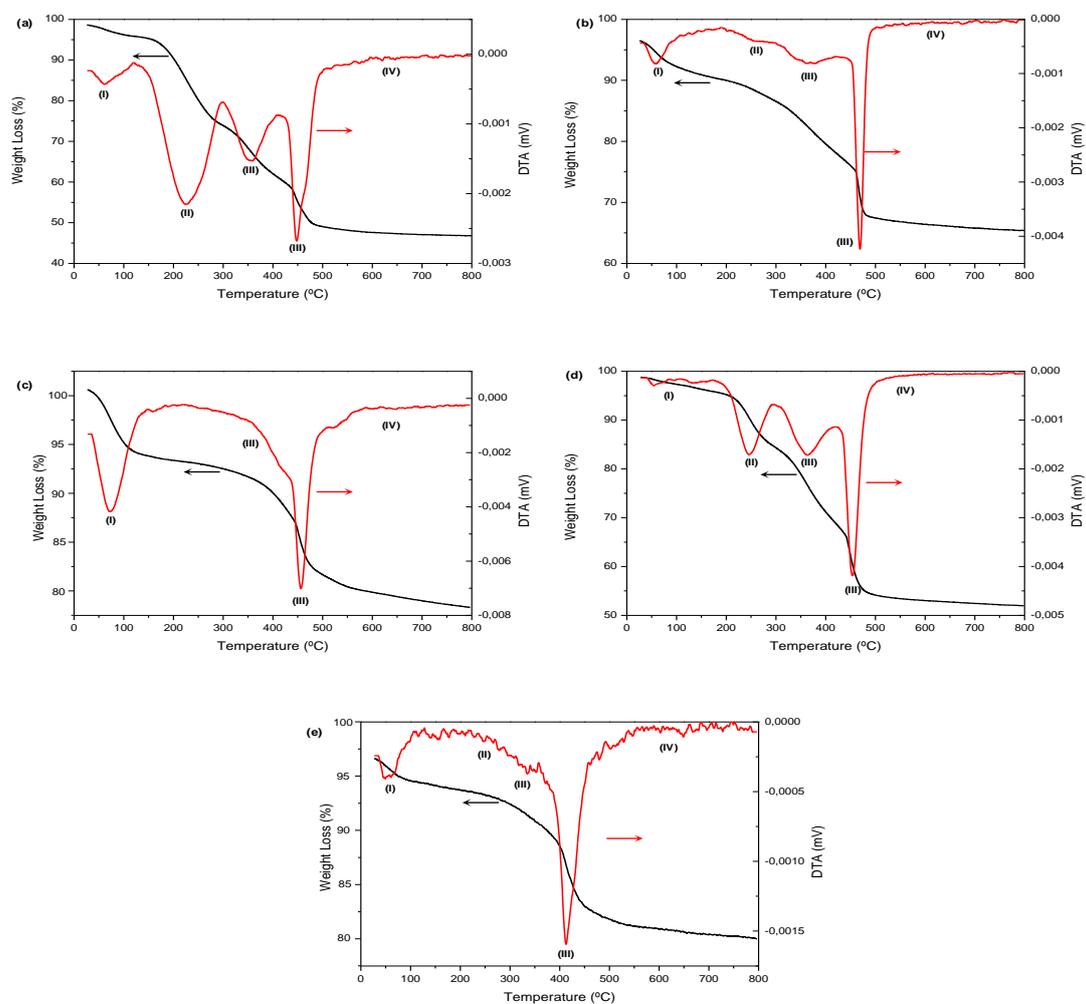


Figura 14. Curvas Termogravimétricas (TGA) y sus correspondientes derivadas (DTA) de los materiales híbridos: (a) MO-30 sin extraer, (b) MO-30 extraída, (c) MD-50, (d) LP previo a la extracción y (e) LP tras el proceso de extracción.

Mediante la espectroscopía de RMN, es posible confirmar la preservación y efectiva integración de los fragmentos orgánicos, en este caso de las unidades estructurales de piridina, formando parte de la estructura de los materiales híbridos obtenidos a partir del DisiPy como precursor. Más concretamente, el espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los materiales híbridos ya extraídos se muestra en la **Figura 15**. En todos los casos, es posible observar las bandas asignadas a todos los átomos de carbono presentes en la molécula de disilano (DisiPy). Así, se confirma que las unidades estructurales de piridina permanecen intactas como en el disilano inicial, indicando la efectiva preservación de las especies de carbono enlazadas a los átomos de silicio que están formando parte de la estructura de los materiales porosos o localizados en el espacio interlaminar de los sólidos híbridos pilareados. La completa integridad de los fragmentos orgánicos es confirmada ya que todos los átomos de carbono están unívocamente asignados en el espectro de RMN de ^{13}C (ver esquema en **Figura 15**). Sin embargo, la presencia de dos bandas a 17 y 58 ppm, asignadas a los grupos etóxido, indican la incompleta hidrólisis y polimerización de los grupos alcóxido terminales del disilano de partida. Además, la presencia de moléculas de CTMA, utilizadas como agentes directores de estructura o agentes hinchantes, también se detecta con desplazamientos químicos asignados entre 0 y 70 ppm, apareciendo exclusivamente en los espectros de los materiales porosos ordenados (MO) y los laminares pilareados (LP).

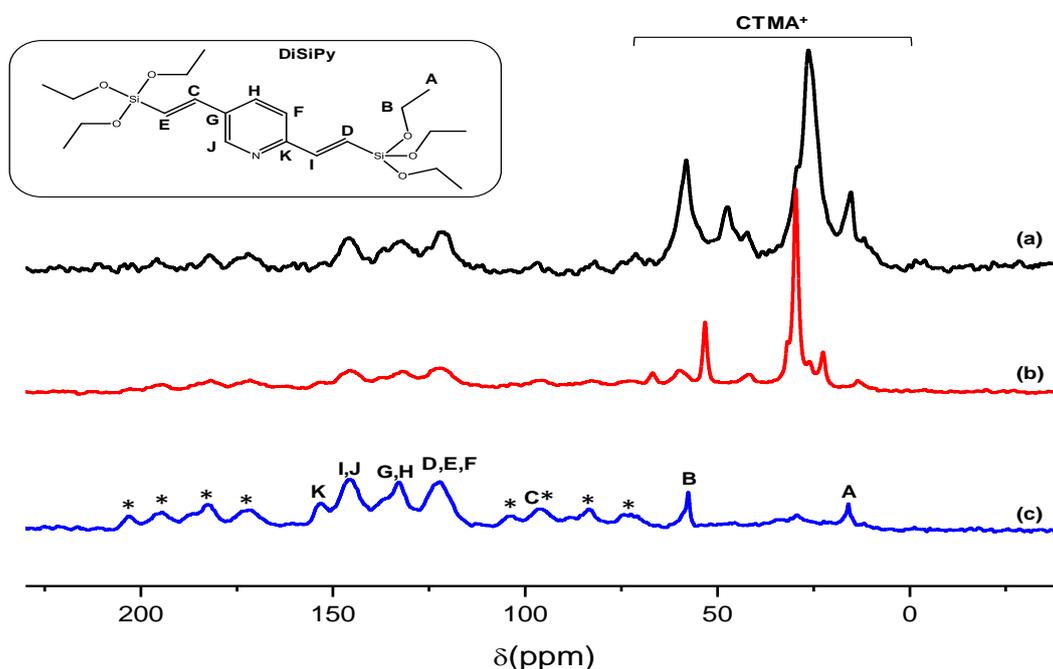


Figura 15. Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los diferentes materiales híbridos formados por unidades estructurales de piridina, mostrándose la asignación de las bandas de los átomos de carbono contenidos en el DisiPy: a) Al-MWW laminar pilareado, LP, b) Material Poroso Ordenado, MO-30 y c) Material Poroso No Ordenado, MD-50. Los asteriscos corresponden a las bandas de rotación. En el esquema incluido, se muestran las asignaciones de los átomos de carbono del precursor orgánico-inorgánico, DisiPy.

Aunque mediante el RMN de ^{13}C se ha confirmado que los fragmentos orgánicos preservan su identidad durante las diferentes metodologías de los procesos de síntesis, es necesario confirmar mediante RMN de ^{29}Si que además de permanecer intactos los fragmentos orgánicos, éstos están integrados covalentemente en la estructura de los materiales mesoporosos, enlazados por unidades tetraédricas, o localizados en el espacio interlamilar mediante la interacción con los grupos silanoles superficiales de las láminas inorgánicas MWW. En la **Figura 16** se muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de varios materiales orgánicos-inorgánicos sintetizados usando monómeros de DisiPy. Todos los espectros exhiben bandas características en el rango comprendido entre -60 y -80 ppm asignadas a átomos de silicio de tipo T, debido a los enlaces Si-C procedentes de la molécula de disilano. En concreto, es posible observar tres bandas en este intervalo que se asignan a especies tipo T^1 ($\text{C-Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})$), T^2 ($\text{C-Si}(\text{OH})(\text{OSi})_2$) y T^3 ($\text{C-Si}(\text{OSi})_3$). Este hecho confirma definitivamente la presencia de fragmentos silil-piridina en la red de los materiales híbridos porosos o enlazados a las láminas individuales MWW en los sólidos pilareados. La existencia de átomos de silicio tipo T^1 y T^2 en las muestras híbridas podría indicar que durante la hidrólisis y condensación sufrida en la ruta sol-gel en medio fluoruro, la ruta micelar o el proceso de pilarización, no todos los grupos alcóxido terminales de las moléculas de DisiPy están implicados en el proceso. Por otro lado, todos los RMN de ^{29}Si muestran tres bandas aproximadamente a -92, -100 y -110 ppm, asignadas a unidades de silicio Q^2 ($\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$) y Q^4 ($(\text{Si}(\text{OSi})_4)$), respectivamente, características de materiales porosos silíceos, tales como sólidos mesoporosos o zeolitas,⁴¹ los cuáles consisten en unidades tetraédricas de SiO_4 y grupos silanoles procedentes de los precursores inorgánicos utilizados en los procesos de síntesis (TMOS o TEOS y láminas MWW).

Cabe destacar, que los materiales híbridos no ordenados (MD) exhiben una mayor cantidad de grupos silanoles que el resto de materiales estudiados en este trabajo, lo que resulta lógico teniendo en cuenta la mayor irregularidad estructural que presentan los materiales formados mediante una ruta sol-gel catalizada por iones fluoruro.⁵⁰ Además, la presencia de bandas asignadas a átomos de silicio tipo Q en la muestra MO-100, sintetizada únicamente con DisiPy como fuente de silicio (**Figura 16d**), muestra claramente la parcial ruptura de los enlaces Si-C cuando se utiliza una gran cantidad de disilano, favorecida probablemente por las condiciones ácidas del medio,^{43,44} corroborando así los resultados obtenidos mediante Análisis Elemental (**Tabla 1**), que mostraron un contenido en nitrógeno similar, procedente de los fragmentos de piridina, en varias muestras MO, las cuáles se sintetizaron con diferentes cantidades del precursor DisiPy. Más concretamente, a partir de RMN de ^{29}Si , se estimó que alrededor del 80% de los átomos de silicio del DisiPy sufren su ruptura durante la síntesis del material híbrido mesoporoso ordenado MO-100.

En el caso de los materiales híbridos pilareados con topología MWW, la relación $(Q^2+Q^3)/Q$ en el precursor laminar Al-MWW, tiene un valor aproximado de 0.51, mientras que en el material híbrido pilareado disminuye hasta un valor de 0.41 una vez intercalados los fragmentos de piridina, lo que se asocia a la disminución del número de grupos silanoles localizados en la superficie de las láminas inorgánicas. Este resultado corroboraría la efectiva condensación ocurrida entre los grupos silanoles superficiales y los grupos alcóxido terminales presentes en los monómeros de DisiPy usados como agentes pilareantes, confirmando que alrededor del 20% de los grupos silanoles iniciales están implicados en la intercalación covalente de los grupos silil-piridina entre láminas zeolíticas consecutivas tipo MWW (**Tabla 2**). Además, en general para todos los materiales híbridos, la integración de las señales (*T* y *Q*) observadas en el RMN de ^{29}Si (**Figura 16** y **Tabla 2**) permite calcular la relación $T/(Q + T)$, lo que proporciona una evaluación del número de átomos de silicio funcionalizados. Así, los resultados muestran que aproximadamente entre el 12% y el 28% de los átomos de silicio están funcionalizados por unidades de piridina que se encuentran incluidas en la red orgánica-inorgánica del material.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de silicio para especies tipo T y Q (en ppm) obtenidos a partir del espectro de RMN BD/MAS ^{29}Si del precursor laminar Al-MWW y los materiales híbridos extraídos conteniendo en su estructura unidades de piridina. Entre paréntesis se indica el porcentaje de cada especie de silicio comparado con los moles totales de éste.

Muestra	T ¹ (ppm)	T ² (ppm)	T ³ (ppm)	Q ² (ppm)	Q ³ (ppm)	Q ⁴ (ppm)	T/(Q+T)
Al-MWW	-	-	-	-94.5 (13.2)	-103.7 (37.8)	-112.7 (49.0)	-
LP	-61.3 (2.9)	-70.4 (5.3)	-81.3 (3.8)	-92.5 (6.0)	-101.8 (30.5)	-112.4 (51.5)	0.12
MO-30	-61.2 (2.6)	-70.6 (9.0)	-78.7 (16.3)	-92.0 (3.7)	-100.8 (39.4)	-110.1 (29.0)	0.28
MO-100	-63.1 (2.4)	-70.6 (4.9)	-78.6 (11.0)	-92.8 (2.7)	-101.1 (27.2)	-110.8 (51.8)	0.18
MD-50	-61.6 (1.7)	-70.6 (10.8)	-79.0 (9.1)	-91.8 (7.2)	-101.1 (55.3)	-109.8 (15.9)	0.22

Mediante el espectro de RMN de ^{27}Al (ver esquema la **Figura 6**) se ha confirmado la existencia de aluminio en la red del material laminar pilareado (LP), ya que las muestras híbridas laminares con grupos silil-piridina intercalados, exhiben únicamente un pico centrado en $\sim 56\text{ppm}$ asignado al aluminio tetraédrico, tal como se observó también en el RMN de ^{27}Al del precursor inicial Al-MWW. La presencia de

aluminio extrareo es prácticamente residual, ya que se detecta una banda adicional a ~ 0 ppm de muy baja intensidad. La presencia de Al^{IV} en las láminas de MWW, detectadas mediante espectroscopía de RMN, favorecería la existencia de grupos ácidos tipo Brönsted asociados al aluminio. Consecuentemente, la cohabitación de centros ácidos en las láminas inorgánicas y grupos básicos en las galerías interlaminares, asociados a los fragmentos de piridina intercalados, permitiría la generación de materiales híbridos laminares pilareados que podrían actuar como catalizadores para llevar a cabo reacciones consecutivas en un *one-pot*.

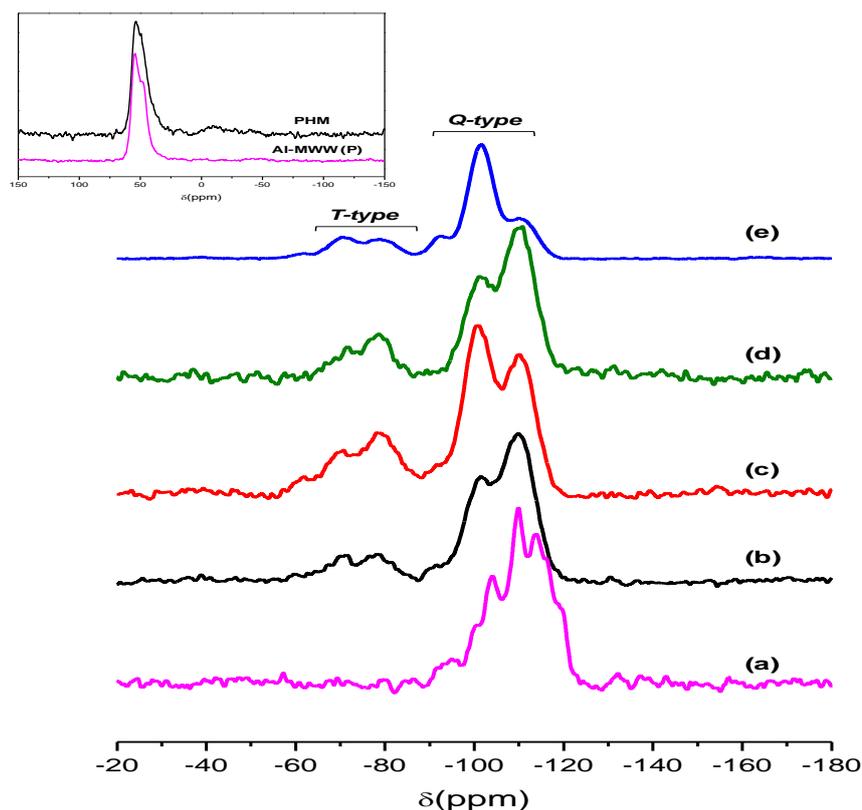


Figura 16. Espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si del precursor laminar Al-MWW (a), y de diferentes materiales híbridos extraídos conteniendo en su estructura fragmentos orgánicos de piridina, mostrándose las asignaciones de los átomos de silicio tipo T y tipo Q: material híbrido laminar pilareado, LP (b), Materiales Porosos Ordenados, MO-30 (c) y MO-100 (d), y Materiales Porosos No Ordenados, MD-50 (e). En el inset, se muestra el RMN MAS de ^{27}Al del precursor laminar Al-MWW y del material laminar pilareado LP.

Durante la síntesis de los distintos materiales híbridos porosos orgánicos-inorgánicos, se ha encontrado que el método de preparación empleado, la cantidad de precursor DisiPy presente y las condiciones empleadas durante la síntesis, tienen una importante influencia en sus propiedades texturales y su distribución de poro. En la **Tabla 3** se muestra el área BET, la superficie externa, área microporosa, mesoporosa y el volumen total de poro de los materiales híbridos, calculado a partir de sus respectivas isotermas de adsorción de nitrógeno (**Figura 17**). A partir de los resultados

de las propiedades texturales, se puede determinar que el área BET oscila entre 200 y 700 m^2g^{-1} , siendo la mayor contribución mesoporosa. Estos datos confirman que la presencia de unidades estructurales sili-piridina, tanto formando parte de la estructura de los materiales mesoporosos ordenados o no ordenados, como actuando de pilares en los materiales laminares pilareados, favorece bien la formación de canales mesoporosos o bien la formación de galerías interlaminares mesoporosas entre las láminas individuales MWW, respectivamente.

Table 3. Propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno de los sólidos híbridos conteniendo fragmentos orgánicos de piridina en su estructura..

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{EXT} (m^2g^{-1}) ^a	V_{TOT} (cm^3g^{-1})	V_{MICRO} (cm^3g^{-1})	V_{BJH} (cm^3g^{-1}) ^b
MO-30	179	179	0.374	0.0	0.082
MO-100	251	251	0.420	0.0	0.282
MD-10	471	368	0.264	0.051	0.089
MD-30	558	469	0.321	0.042	0.106
MD-50	677	604	0.405	0.031	0.168
MD-100	0	0	0.0	0.0	0.0
LP	400	286	0.910	0.052	0.229
MWW Calc.	408	83	0.512	0.170	0.078

^a A partir del *t*-plot: $S_{\text{EXT}}=(S_{\text{BET}}-S_{\text{MICRO}})$. ^b BJH volumen acumulativo de adsorción de los poros de un diámetro comprendido entre 17 Å y 300 Å.

En general, se observa que el uso de elevadas cantidades del monómero DisiPy (> 10% mol del silicio total) durante el proceso de síntesis, no es un obstáculo para generar materiales híbridos porosos ordenados (MO) y no ordenados (MD) con elevada contribución mesoporosa. Sin embargo, en el caso de los sólidos no ordenados (MD), cuando el disilano DisiPy se utiliza como única fuente de silicio (MD-100), el material colapsa y muestra una porosidad nula, lo que implica que siempre es necesaria una mínima contribución de alcóxidos de silicio que faciliten la unión de los fragmentos de piridina a lo largo de la estructura. Para los materiales porosos ordenados (MO), la parcial ruptura de los monómeros de DisiPy durante la síntesis en medio ácido, observada a partir de los resultados de RMN, podría favorecer la producción *in-situ* de unidades SiO_4 que facilitan la estructuración de los fragmentos de piridina.

Además, los materiales híbridos obtenidos tanto a través de una ruta sol-gel catalizada por NH_4F (MD) como por co-condensación mediante una ruta micelar (MO), presentan isotermas de adsorción de N_2 características de los materiales mesoporosos, exhibiendo en todos los casos, un marcado punto de inflexión a altas presiones

relativas ($p/p_0 \sim 0.3 - 0.5$), lo cual indicaría la existencia de poros de elevado diámetro, típico de los materiales mesoporosos estándar (**Figura 17**). Sin embargo, el área superficial total observada para los materiales porosos no ordenados (MD), obtenidos en medio fluoruro, es sustancialmente más alta que para los sólidos ordenados (**Tabla 3**), mostrando el hecho de que una incorporación ordenada de los fragmentos silil-piridina en la estructura de los materiales mesoporosos obtenidos mediante autoensamblaje micelar no es fácil, debido todo ello a las restricciones impuestas por la hidrólisis y polimerización que tiene lugar alrededor de las micelas durante el proceso de síntesis. En el caso de los materiales híbridos preparados en ausencia de surfactante a bajas temperaturas y pH neutro (MD), no está presente el parámetro estructural impuesto por los agentes directores de estructura, siendo la inserción de fracciones orgánicas en la red más versátil y flexible, alcanzándose así altas áreas superficiales mesoporosas características de este tipo de sólidos.

En el caso de los materiales laminares pilareados, los resultados de las propiedades texturales confirman que la introducción de grupos silil-piridina en el espacio interlaminar produce importantes alteraciones en la superficie y la porosidad. Más concretamente, el área superficial BET del precursor MWW calcinado (Al-MWW) y la del material híbrido pilareado (LP) se sitúan alrededor de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pero la contribución mesoporosa en el sólido orgánico-inorgánico es tres veces superior a la del precursor, debido a la mayor accesibilidad alcanzada tras el proceso de pilarización con DisiPy. De forma similar, el volumen BJH obtenido también indica un importante incremento de la porosidad mesoporosa en material laminar pilareado (LP) comparado con el correspondiente precursor MWW calcinado (MCM-22). Por otro lado, la isoterma de adsorción de N_2 del precursor zeolítico calcinado es similar a las convencionales isotermas tipo I, características de materiales microporosos con reducida mesoporosidad (**Figura 17**). Por el contrario, el material laminar pilareado exhibe una isoterma con un punto de inflexión a altas presiones relativas ($p/p_0 \sim 0.3 - 0.4$), confirmando así que la contribución mesoporosa y el diámetro de poro es mayor que para el caso del precursor no pilareado. Por tanto, estos resultados muestran que la accesibilidad de los materiales laminares MWW se incrementa a través del proceso de pilarización con fragmentos de silil-piridina, como consecuencia de la formación de galerías mesoporosas en el espacio interlaminar. Teniendo en cuenta la presencia de canales microporosos sinusoidales de 10 MR en la estructura interna de las láminas individuales MWW, se puede concluir diciendo que los materiales LP exhiben una topología organizada micro-mesoporosa jerárquicamente estructurada.

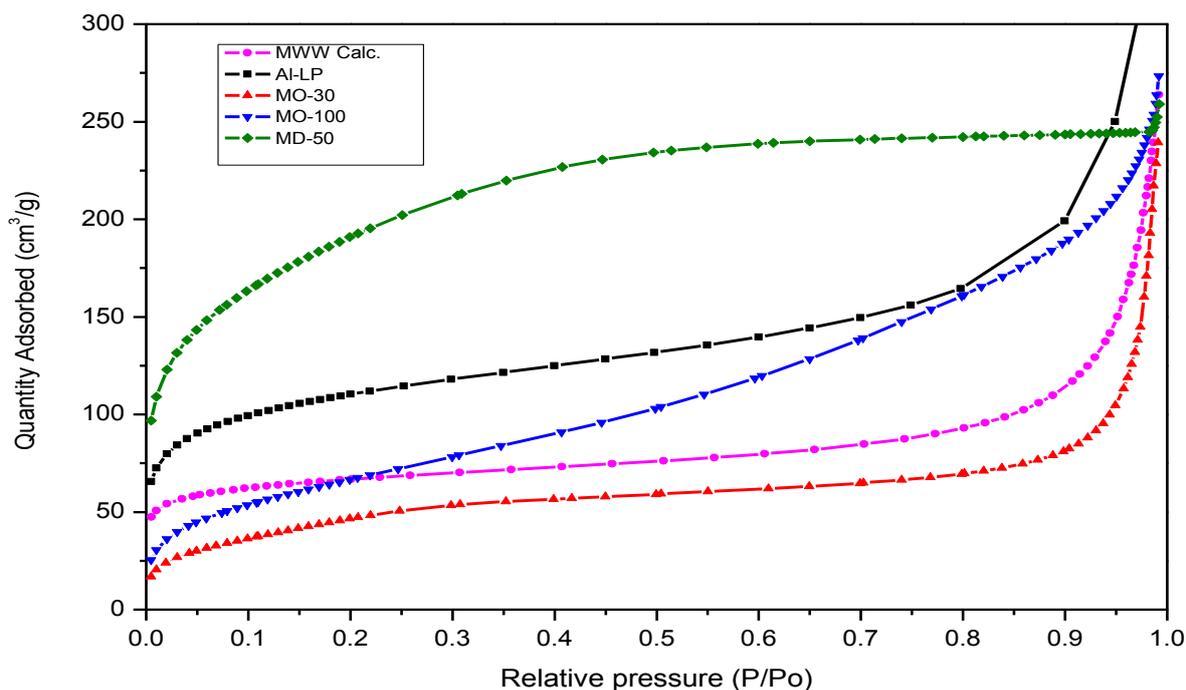


Figura 17. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos conteniendo fragmentos de sili-piridina en su estructura.

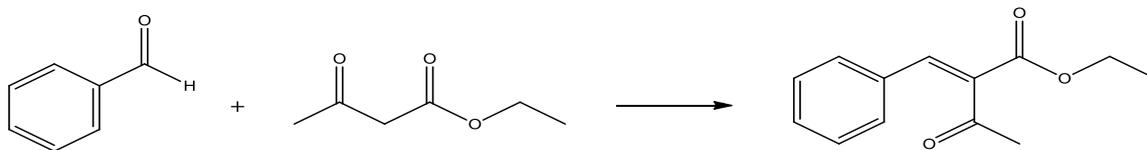
4.3 Actividad Catalítica

La condensación de Knoevenagel de compuestos carbonílicos es un ejemplo representativo de reacciones de formación de enlace C-C, siendo ampliamente utilizada en la preparación de derivados olefínicos con un alto valor añadido en química fina y como materia prima. Más concretamente, estos productos son atractivos como productos finales o intermedios de reacción relacionados con fragancias, perfumes, polímeros o en la industria farmacéutica.^{45,46} Cinéticamente, la condensación de Knoevenagel ha sido ampliamente estudiada, exhibiendo una cinética de primer orden respecto a cada reactante y al catalizador.^{47,48,49} Adicionalmente, las condensaciones de Knoevenagel son útiles como reacciones test para evaluar el número y la fuerza básica de los centros activos del catalizador que intervienen en el proceso. Teniendo esto en cuenta, se va a evaluar como catalizadores básicos a los materiales híbridos porosos estudiados en el presente trabajo. De manera que, teniendo en cuenta que los fragmentos de piridina incluidos en la estructura tienen un $pK_a \sim 5.2$, se va a estudiar la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo ($pK_a \sim 11$) que contiene grupos metilénicos activados. Los rendimientos y selectividades obtenidas para los diferentes catalizadores híbridos se muestran en la **Tabla 4**.

A partir de los resultados cinéticos, se confirma que son más activos catalíticamente los materiales híbridos sintetizados a partir de rutas micelares (MO). Así, cuando se utiliza como catalizador la muestra MO-100, se alcanzan rendimientos a (Z)-etil-2-benzilideno-3-oxobutanoato de ~ 51% a las 16 h de reacción, con una selectividad cercana al 100% y dando un máximo de rendimiento de ~ 75% a las 42 h de reacción. Este resultado indicaría que los fragmentos de piridina que están incluidos en la red de los materiales híbridos son capaces de catalizar reacciones que necesitan centros básicos relativamente débiles. Además, como es lógico, la muestra MO-30 proporcionó resultados catalíticos similares, ya que sus propiedades físico-químicas y texturales son comparables a las de MO-100, presentando ambas muestras prácticamente el mismo contenido de unidades de piridina en su estructura. De este nodo, cuando se utilizó MO-30 como catalizador básico, sólo se observó una ligera disminución en el rendimiento (~43% después de 16 h), debido probablemente a su ligeramente menor área superficial y consecuentemente, su pérdida asociada de accesibilidad. Por otro lado, aunque los materiales mesoporosos no ordenados (MD) y los materiales laminares pilareados (LP) poseen una elevada y mayor área superficial, catalizan muy pobremente el proceso de condensación debido a su reducido contenido en fragmentos de piridina (**Tabla 1**), alcanzando rendimientos cercanos al 20% después de 16 h de reacción (**Figura 18**). Los valores del TOF al cabo de 1 h corroboran esta tendencia, exhibiendo una mayor actividad catalítica los materiales MO que los MD y los LP.

Además, la muestra MO-100 se recuperó tres veces tras el proceso de reacción y después de cada ciclo, el catalizador fue filtrado, lavado con etanol y secado a 373 K durante 12 h. En la **Figura 19** se muestran los rendimientos obtenidos tras los correspondientes reusos, confirmando que el catalizador híbrido puede ser reciclado y reusado para llevar a cabo la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo, alcanzando rendimientos cercanos al ~50% después de cada ciclo de reacción. La disminución en la actividad que se muestra después de los consecutivos reusos respecto a la observada para el catalizador fresco (de 70% a un 50% de rendimiento), se asocia a un inicial *leaching* y posterior envenenamiento del catalizador, dado los resultados obtenidos mediante Análisis Elemental realizados después de cada reuso (**Tabla 5**). En ellos se muestra una inicial disminución del contenido orgánico asociado a las unidades de piridina que se pierden y un posterior aumento del contenido en carbono debido a la adsorción de compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción, respectivamente. A pesar de ello, el mantenimiento de la actividad después de cada reuso demuestra la estabilidad de este tipo de catalizadores híbridos sintetizados a partir de monómeros de DiSiPy.

Tabla 4. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo utilizando diferentes tipos de catalizadores híbridos porosos.



Muestra ^a	Rendimiento (%) ^b	Rendimiento (%) ^c	Selectividad (%) ^b	TOF (min ⁻¹) ^c
MO-30	50.8	21.6	99	13.8
MO-100	43.1	21.2	99	13.6
MD-50	20.9	1.2	99	0.8
LP	23.8	4.4	99	2.8

^a Condiciones de reacción: benzaldehído (2,92 mmol), acetoacetato de etilo (1,77 mmol), 2,6 % mol N (catalizador), sin disolvente, atmósfera inerte, 353K. ^b Después de 16 h de reacción. ^c Después de 1 h de reacción..

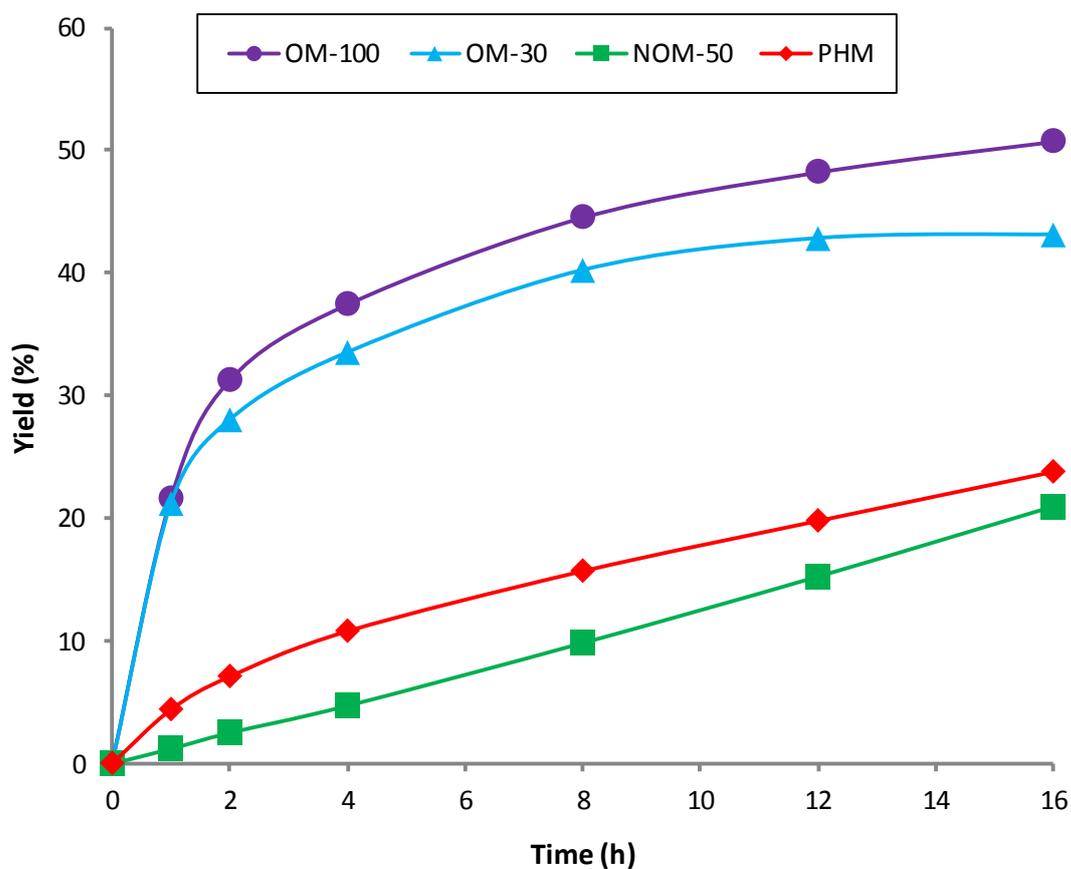


Figura 18. Actividad catalítica de los diferentes materiales híbridos sintetizados basados en unidades estructurales de piridina.

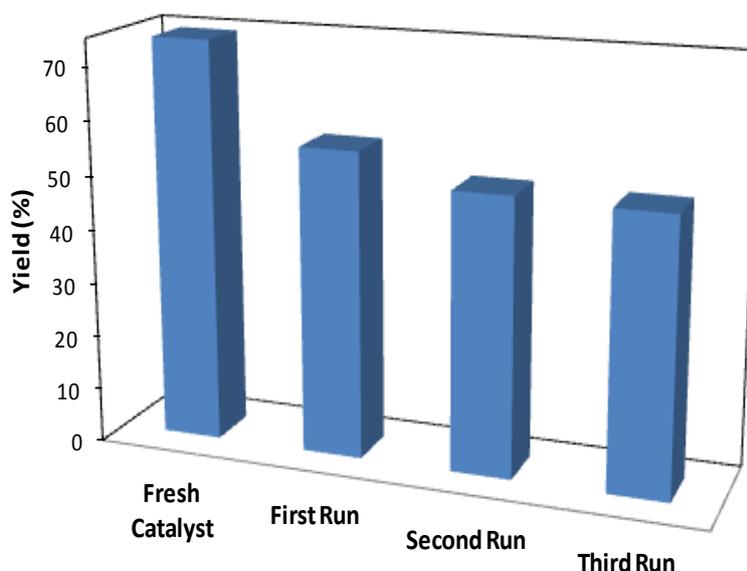


Figura 19. Actividad catalítica registrada por el material híbrido mesoporoso MO-100 en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo tras tres ciclos consecutivos.

Tabla 5. Resultados del Análisis Elemental del catalizador híbrido mesoporoso MO-100 tras sucesivos ciclos de reacción.

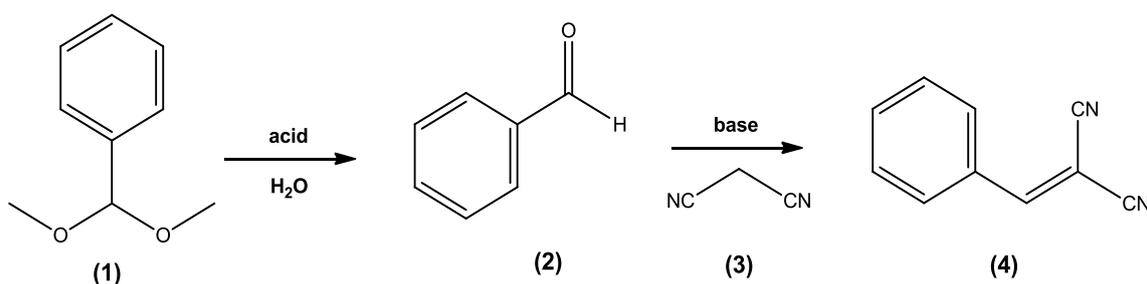
Muestra ^a	%N	%C
Catalizador fresco	3.4	22.6
Catalizador después del 1 ^o Ciclo	2.2	18.1
Catalizador después del 2 ^o Ciclo	1.9	15.9
Catalizador después del 4 ^o Ciclo	2.0	19.5

La actividad de los materiales híbridos pilareados bifuncionales (LP,) basados en láminas zeolíticas de Al-MWW, conteniendo canales microporosos, y los fragmentos de silil-piridina, localizados entre las laminas inorgánicas, generando un sistema mesoporoso 2D interlaminar, se estudió para una reacción tándem de dos etapas en un único paso que necesita de centros ácidos y básicos. La reacción tándem implica la hidrólisis de un acetal seguida de una condensación de Knoevenagel.^{50,51,52} Más concretamente, el dimetilacetal benzaldehído (**1**) se hidroliza para generar benzaldehído (**2**) como intermedio que sucesivamente reacciona con el malononitrilo (**3**) para producir malononitrilo bencilideno (**4**) como producto principal (**Esquema 2**). El primer paso de la reacción cascada está catalizada por los centros ácidos presentes en las láminas MWW, asociados a la presencia de aluminio en la red, mientras que la consecutiva reacción de Knoevenagel es llevada a cabo por los centros básicos

localizados en la galería interlaminar y asociados a la naturaleza química de los pilares de silil-piridina. Los resultados mostraron la eficiencia del catalizador, generando el producto final (**4**) con un rendimiento del 97% después de 11 h de reacción, con una selectividad del 99%. Además, durante el proceso de reacción, se alcanza la práctica conversión total del dimetilacetal (**1**) y la formación de benzaldehído (**2**) como intermedio que reacciona rápidamente a través de una consecutiva condensación con malononitrilo para producir malononitrilo bencilideno (**4**) como producto final (**Figura 20**).

El mecanismo del proceso de la reacción tándem propuesto se verificó cuando la zeolita ácida 3D Al-MWW se utilizó como catalizador sin contener unidades básicas como pilares. En este caso, la hidrólisis ácida del hemi-acetal tiene lugar (60% de rendimiento a benzaldehído **2**), pero el producto **4** generado a partir de la condensación básica de Knoevenagel es demasiado reducido (rendimiento del 35%). Este resultado corrobora la ineficacia de los centros ácidos localizados en las láminas zeolíticas de MWW para catalizar el segundo paso de la reacción tándem, es decir, la condensación de Knoevenagel que es claramente catalizada por los pilares básicos de silil-piridina, a partir del precursor DisiPy, localizado en las galerías mesoporosas interlaminares. Adicionalmente, los llevados a cabo sin catalizador confirmaron la necesidad de usar catalizadores sólidos ácido-base para llevar a cabo procesos tándem con altos rendimientos y selectividades a reducidos tiempos de reacción. Estos resultados confirman la potencialidad de estos materiales laminares pilareados LP para preparar materiales sólidos porosos multifuncionales con diferentes centros activos, perfectamente estabilizados a distancias moleculares controladas, localizados tanto en las unidades estructurales orgánicas como inorgánicas.

Esquema 2. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis del acetal-Condensación de Knoevenagel.



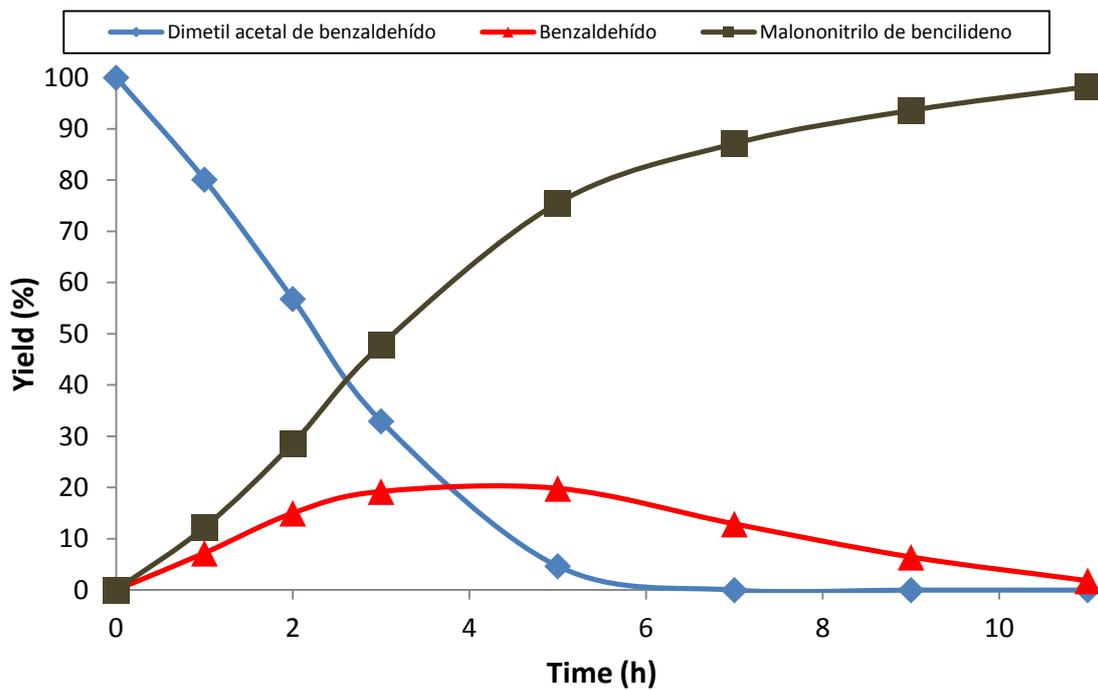


Figura 20. Resultados de la actividad catalítica del material híbrido laminar bifuncional (LP) para la reacción cascada hidrólisis-aldol. Condiciones de reacción: dimetilacetal benzaldehído (1.08mmol), malononitrilo (1.06mmol), H₂O (19.1 μL) y catalizador híbrido laminar LP (25mg, 2.5%mol N), 1 mL de acetonitrilo como disolvente, 363K, 11h de reacción.

Capítulo 5: CONCLUSIONES

Diferentes materiales híbridos orgánicos-inorgánicos porosos se han preparado conteniendo fragmentos de piridina como unidades estructurales incluidas en su estructura. Los resultados muestran la capacidad del disilano DisiPy para generar materiales híbridos con una organización estructural controlada y con una jerarquía porosa en función del método de síntesis seleccionado para la preparación de los materiales.

Más concretamente, se mostró que mediante rutas micelares, en presencia de moléculas de surfactante como agentes directores de estructura, se obtienen materiales mesoporosos ordenados (MOs) con alto contenido en fragmentos de piridina en su estructura, manteniendo una elevada homogeneidad porosa y accesibilidad. En este caso, se detectó un límite de incorporación de fragmentos estructurales junto con la parcial ruptura de enlaces Si-C, presentes en el precursor DisiPy, asociado a las condiciones ácidas utilizadas. Otra familia de materiales mesoporosos no ordenados (MDs), conteniendo unidades de piridina, se obtuvo a través de una ruta de hidrólisis y polimerización sol-gel catalizada por iones fluoruro, en ausencia de sofisticadas moléculas directoras de estructura (ADEs) y trabajando a pHs neutros y bajas temperaturas, exhibiendo altas áreas superficiales y volúmenes de poro. En este tipo de materiales, la capacidad de incorporar unidades de piridina se redujo mucho más que en los materiales mesoporosos ordenados (MOs), sufriendo el colapso estructural cuando únicamente el disilano DisiPy se utiliza como precursor silíceo. Estos materiales híbridos mesoporosos (MOs y MDs) se utilizaron como catalizadores activos y reutilizables para reacciones de formación de enlaces C-C, tal como la condensación de Knoevenagel, dando mejores rendimientos y selectividades cuando el contenido en piridina finalmente introducido en la estructura es más elevado, con cierto grado de independencia sobre la accesibilidad finalmente alcanzada.

Adicionalmente, materiales híbridos orgánicos-inorgánicos laminares (LP) se obtuvieron por pilarización del precursor laminar zeolítico Al-MWW, previamente hinchado, con monómeros de DisiPy covalentemente intercalados en el espacio interlaminar. Los materiales 2D generados exhiben un sistema jerarquizado de poros formado por láminas inorgánicas donde los centros ácidos están localizados a lo largo de los canales microporosos, y por pilares orgánicos donde grupos básicos de piridina se incorporan en las galerías mesoporosas interlaminares. Estos sólidos bifuncionales ácido-base mostraron interesantes propiedades catalíticas para llevar a cabo reacciones tándem o cascada, las cuales implican la hidrólisis de un hemiacetal y una consecutiva condensación de Knoevenagel, catalizada independientemente por centros ácidos y básicos respectivamente localizados en las unidades inorgánicas y orgánicas de los materiales híbridos laminares.

Capítulo 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications*. Ed. G. Kickelbick. pp. 1-48. Weinheim, German. Wiley-VCH, **2007**.
- [2] a)G. Ferey, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 191; b)P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 347; c)S. Fujita, S. Inagaki, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 891.
- [3] M. P. Kapoor, A. K. Sinha, S. Seelan, S. Inagaki, S. Tsubota, H. Yoshida, M. Haruta, *Chemical Communications* **2002**, 2902.
- [4] D. J. Collins, H.-C. Zhou, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 3154.
- [5] O. Dag, C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, G. A. Ozin, *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, 213.
- [6] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3306.
- [7] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 1080.
- [8] H. Jiang, A. K. Kakkar, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3657.
- [9] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
- [10] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3559.
- [11] A. Corma, H. Garcia, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004, 1143.
- [12] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 1431.
- [13] K. J. Shea, D. A. Loy, *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, 707.
- [14] a)M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, 319; b)S. L. James, *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 276.
- [15] L.-G. Qiu, T. Xu, Z.-Q. Li, W. Wang, Y. Wu, X. Jiang, X.-Y. Tian, L.-D. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 9487.
- [16] M. J. MacLachlan, T. Asefa, G. A. Ozin, *Chemistry – A European Journal* **2000**, 6, 2507.
- [17] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 1017.
- [18] G. Budroni, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 3328.
- [19] T. J. Pinnavaia, *Science* **1983**, 220, 365.
- [20] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3589.

- [21] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1853.
- [22] S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 4795.
- [23] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1431.
- [24] K. J. Shea, D. A. Loy, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 707.
- [25] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 6700.
- [26] R. J. P. Corriu, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 1376.
- [27] K. J. Shea, G. J. Stoddard, D. M. Shavelle, F. Wakui, R. M. Choate, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4497.
- [28] T. J. Pinnavaia, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, *245*, 283.
- [29] H. Van Olphen, *Cay colloid chemistry. New York, USA. John Wiley and Sons.* **1963**.
- [30] M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 8163-8165.
- [31] M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, J.L.G. Fierro, J.L. Hueso and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* 2010, *22*, 6459-6466.
- [32] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [33] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, *57*, 603-619.
- [34] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, *73*, 373-380.
- [35] K.A. Bunten and A.K. Kakkar, *Macromolecules*, 1996, *29*, 2885-2893.
- [36] R. Takeuchi and N. Tanouchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1319-1320.
- [37] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton and M.K. Rubin, *Science*, 1994, *264*, 1910-1913.
- [38] R. Winter, J. B. Chan, R. Frattini, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, *105*, 214-222.
- [39] E. Poli, E. Merino, U. Díaz, D. Brunel and A. Corma, *J. Mater. Chem.*, 2011, *21*, 8524-8527.
- [40] J. Morell, S. Chatterjee, P.J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann and M. Fröba, *Chem. –Eur. J.*, 2008, *14*, 5935-5940.
- [41] A. Corma, *Cat. Rev.* 2004, *46*, 369-417.

- [42] E. Reale, A. Leyva, A. Corma, C. Martínez, H. García and F. Rey, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 1742-1754.
- [43] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián and J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 724-733.
- [44] B. Boury, P. Chevalier, R.J.P. Corriu, P. Delord, J.J.E. Moreau and M. Wong-Chiman, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 281-291.
- [45] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey and A. Corma, *Appl. Catal. A*, 2000, 194 –195, 241 –252.
- [46] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping and A. Velty, *J. Catal.*, 2004, 225, 316 – 326.
- [47] F. S. Prout, U. D. Beaucaire, G. R. Dyrkarcz, W. M. Koppes, R. E. Kuznicki, T. A. Marlewski, J. A. Pienkowski and J. M. Puda, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 1512 –1517.
- [48] G. Jones, *Org. React.*, 1967, 15, 204 –599.
- [49] J. Guyot and A. Kergomard, *Tetrahedron*, 1983, 39, 1167 – 1179.
- [50] E.L. Margelefsky, R.K. Zeidan, V. Dufaud and M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13691-13697.
- [51] J.D. Bass and A. Katz, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1611-1620.
- [52] A. Katz and M.E. Davis, *Nature* 2000, 403, 286-289.
- [53] U. Díaz, T. García, A. Velty and A. Corma, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5970-5979.
- [54] A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre and A. Velty, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 15011-15021.
- [55] C.G. Piscopo, S. Bühler, G. Sartori and R. Maggi, *Catal. Sci. & Technol.*, 2012, 2, 2449-2452.