

## Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción a la química asimétrica .....	3
1.2. Quiralidad.....	4
1.3. Elementos de quiralidad.....	4
1.3.1. Proquiralidad facial: Caras enantiotópicas y diasterotópicas.....	6
1.3.2. Proquiralidad de grupos o átomos: Grupos enantiotópicos y diasterotópicos	7
1.4. Síntesis asimétrica.....	8
1.5. Catalizadores heterogéneos asimétricos.....	12
1.5.1. Inmovilización de catalizadores homogéneos.....	13
1.5.1.1 Catalizadores inmovilizados covalentemente.....	14
1.5.1.2 Catalizadores inmovilizados no covalentemente.....	19
1.5.2. Catalizadores metal-orgánicos (MOFs) quirales.....	24
1.5.3. Modificadores quirales.....	26
1.5.4. Catalizadores macromoleculares quirales .....	29
1.5.5. Estructuras covalentes orgánicas (COF) quirales .....	31
1.6. Referencias bibliográficas .....	36
<b>2. Objetivos generales.....</b>	<b>47</b>

### **3. Materiales híbridos mesoporosos con quiralidad asociada activos en la adición de Michael.....55**

3.1. Introducción.....	57
3.1.1. Materiales híbridos .....	57
3.1.1.1. Procesos sol-gel.....	58
3.1.1.2. Organosiloxanos.....	60
3.1.2. Organosílicas periódicas mesoporosas (PMOs) quirales .....	63
3.1.3. Materiales híbridos organosilíceos no ordenados quirales.....	64
3.1.4. Adición de Michael enantioselectiva.....	68
3.2. Objetivos.....	74
3.3. Resultados y discusión.....	75
3.3.1. Preparación del precursor silsesquioxano tipo puente (PyrSil). ....	75
3.3.2. Síntesis del material híbrido quiral (HybPyr).....	76
3.3.3. Caracterización del material híbrido (HybPyr). ....	76
3.3.3.1. Análisis Termogravimétrico.....	77
3.3.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos .....	78
3.3.3.3. Espectroscopia Infrarroja .....	80

3.3.3.4. Propiedades Texturales .....	81
3.3.4. Catálisis enantioselectiva.....	84
3.4. Conclusiones.....	98
3.5. Parte experimental .....	99
3.5.1. Información general.....	99
3.5.2. Síntesis del precursor bisililado con puente quiral (PyrSil) .....	100
3.5.3. Síntesis del catalizador híbrido mesoporoso no ordenado quiral (HybPyr) ....	102
3.5.4. Test catalítico: Procedimiento general de la reacción de adición de Michael asimétrica.....	103
3.6. Referencias bibliográficas .....	111

#### **4. Influencia de la topología sobre la reactividad de materiales organosilíceos mesoporosos con quiralidad asociada .....117**

4.1 Introducción.....	119
4.1.1. Incorporación de funcionalidades en matrices silíceas .....	119
4.1.1.1 Anclaje o grafting en estructuras silíceas.....	119
4.1.1.2 Procesos de co-condensación entre silanos modificados.....	121
4.1.1.3 Procesos sol-gel para la obtención de materiales híbridos no ordenados .....	123

4.1.2.	Organosílicas periódicas mesoporosas (PMO) .....	124
4.1.3.	Organosílicas periódicas mesoporosas (PMOs) quirales. ....	125
4.1.3.1	Procesos de hidrólisis y condensación para la introducción de quiralidad en PMOs.....	127
4.1.3.2	Modificación quiral sobre una estructura aquiral .....	128
4.1.3.3	Encapsulación de complejos metálicos quirales. ....	130
4.1.3.4	Transferencia de quiralidad de un dopante quiral.....	131
4.2	Objetivos.....	133
4.3	Resultados y discusión.....	135
4.3.1.	Síntesis de precursores orgánicos-inorgánicos bisililados que contienen fragmentos de pirrolidina (PyrSil).....	135
4.3.2.	Síntesis del monosilano que contiene grupos pirrolidina (MonoPyr).....	135
4.3.3.	Síntesis de materiales híbridos quirales .....	136
4.3.4.	Caracterización de materiales híbridos .....	138
4.3.4.1	Difracción de Rayos-X .....	138
4.3.4.2	Microscopía electrónica .....	141
4.3.4.3	Análisis elemental y químico.....	142
4.3.4.4	Análisis Termogravimétrico .....	143

4.3.4.5	Resonancia Magnética Nuclear.....	147
4.3.4.6	Espectroscopía Infrarroja .....	150
4.3.4.7	Propiedades texturales .....	153
4.3.5.	Evaluación catalítica .....	157
4.4	Conclusiones.....	166
4.5	Parte experimental .....	168
4.5.1.	Síntesis del precursor bis-sililado (PyrSil).....	168
4.5.2.	Preparación de materiales híbridos ordenados M41S-Pyr. ....	168
4.5.3.	Preparación de materiales híbridos ordenados SBA-15-Pyr.....	168
4.5.4.	Preparación de materiales híbridos no ordenados NOH-Pyr. ....	169
4.5.5.	Síntesis del precursor monosililado (MonoPyr).....	169
4.5.6.	Preparación de materiales silíceos M41S.....	172
4.5.7.	Preparación de materiales silíceos SBA-15 .....	172
4.5.8.	Preparación de materiales silíceos no ordenados NOH. ....	173
4.5.9.	Anclaje del precursor monosililado (MonoPyr) en diferentes materiales silíceos.....	173
4.5.10.	Condiciones generales de la reacción de Michael enantioselectiva.....	174
4.6	Referencias bibliográficas .....	175

## **5. Catálisis básica en procesos de química fina.....181**

5.1 Introducción.....	183
5.1.1. Reacción de Knoevenagel.....	183
5.1.2. Reacción de Claisen-Schmidt .....	186
5.1.3. Síntesis de Pirazoles.....	189
5.1.4. Reacción de Henry .....	192
5.2 Objetivos.....	195
5.3 Resultados y discusión.....	196
5.3.1. Reacción de Knoevenagel.....	196
5.3.2. Reacción de Claisen Schmidt.....	203
5.3.3. Síntesis de pirazoles .....	209
5.3.4. Reacción de Henry .....	212
5.4 Conclusiones.....	216
5.5 Parte experimental .....	218
5.5.1. Información general .....	218
5.5.2. Condiciones experimentales de la reacción de Knoevenagel .....	218
5.5.2.1 Reacción con cianoacetato de etilo (pKa= 9) .....	218

5.5.2.2	Reacción con dietil malonato ( $pK_a = 13$ ) .....	218
5.5.3.	Condiciones experimentales de la reacción de Claisen Schmidt .....	219
5.5.4.	Condiciones experimentales de la síntesis de pirazoles 1,3,5- trisustituídos.....	220
5.5.5.	Condiciones experimentales de la reacción de Henry .....	220
5.6	Referencias bibliográficas .....	222

## **6. Estructuras metal-orgánicas (MOFs) con quiralidad asociada.....229**

6.1	Introducción.....	231
6.1.1.	Materiales Metal-Orgánicos (MOFs).....	231
6.1.2.	Preparación de MOF quirales .....	233
6.2	Objetivos.....	249
6.3	Discusión y resultados.....	250
6.3.1.	Estado del arte del organocatalizador de MacMillan.....	250
6.3.2.	Síntesis del organocatalizador de MacMillan modificado .....	252
6.3.3.	Síntesis del espaciador orgánico funcionalizado .....	253
6.3.4.	Síntesis y funcionalización de los MOFs UiO-66 y MIL-53.....	253

6.3.4.1	Síntesis de materiales metal-orgánicos UiO-66-N <sub>3</sub> y UiO-66-MacMillan .....	254
6.3.4.2	Síntesis de materiales metal-organicos Al-MIL-53-N <sub>3</sub> y Al-MIL-53-MacMillan.....	257
6.3.5.	Catálisis enantioselectiva .....	261
6.4	Conclusiones.....	266
6.5	Parte experimental .....	267
6.5.1.	Información general .....	267
6.5.2.	Síntesis del organocatalizador quiral de MacMillan modificado de primera generación.....	267
6.5.3.	Síntesis del espaciador orgánico funcionalizado .....	269
6.5.4.	Síntesis del material UiO-66-N <sub>3</sub> .....	270
6.5.5.	Síntesis del material UiO-66-MacM.....	271
6.5.6.	Síntesis del material Al-MIL-53-N <sub>3</sub> .....	271
6.5.7.	Síntesis del material Al-MIL-53-MacMillan .....	272
6.5.8.	Test catalítico: Procedimiento general en la $\alpha$ -aminación enantioselectiva de aldehídos y azadicarboxilatos.....	272
6.6	Referencias bibliográficas .....	274
<b>7.</b>	<b>Conclusiones Generales.....</b>	<b>283</b>



<b>Anexo I: Técnicas de caracterización.....</b>	<b>289</b>
--	------------

<b>Anexo II: Índice de figuras, tablas y esquemas.....</b>	<b>305</b>
--	------------

<b>Anexo Capítulo 3.....</b>	<b>329</b>
------------------------------	------------

A. 3.1. Cromatogramas de HPLC, racémicos y quirales para los diferentes productos de Michael obtenidos. ....	331
--	-----

A. 3.2. Espectros de RMN de los intermedios en la síntesis del PyrSil.....	346
--	-----

<b>Anexo Capítulo 4.....</b>	<b>353</b>
------------------------------	------------

A. 4.1. Análisis Termogravimétricos de los materiales. ....	355
---	-----

A. 4.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos .....	360
--	-----

A. 4.3. Espectroscopía infrarroja. ....	363
---	-----

A. 4.4. Pruebas de estabilidad de los catalizadores.....	370
--	-----

A. 4.5. Resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos.....	373
---	-----

A. 4.5.1. Caracterización del monosilano, MonoPyr. ....	373
---	-----

A. 4.5.2. Espectro producto de la reacción de Michael, (2R,3S)-2-etil-4-nitro-3-fenilbutanal. ....	378
--	-----

A. 4.6. Espectros de HPLC. ....	379
---------------------------------	-----

**Anexo Capítulo 5.....383**

A.5.1. Prueba de estabilidad del catalizador NOH-Pyr-5% en la condensación de Knoevenagel..... 385

A.5.2. Resonancia magnética nuclear de líquidos ..... 386

A. 5.2.1. Productos de la reacción de Knoevenagel ..... 386

A. 5.2.2. Caracterización del Pirazol..... 388

**Anexo Capítulo 6.....393**

A.6.1. Resonancia magnética nuclear de líquidos..... 395

A. 6.1.1. Caracterización del catalizador de MacMillan modificado..... 395

A. 6.1.2. Caracterización del espaciador orgánico funcionalizado. .... 399

A.6.2. Medidas de la enantioselectividad con el cromatógrafo provisto de columna quiral ..... 401

**Anexo III: Abreviaturas y acrónimos .....405**

**Resumen-Resum-Abstract.....415**

**Contribución científica.....420**