

Resumen

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en la síntesis de nuevos materiales híbridos en el ámbito de la quiralidad. Se ha estudiado como afecta la estructuración y disposición de los centros activos quirales en la composición y propiedades de los materiales híbridos mediante distintas técnicas de caracterización. Posteriormente, se han evaluado catalíticamente los diferentes materiales heterogéneos quirales en reacciones asimétricas para la obtención de productos enantioselectivos de interés, aplicando las ventajas de la química heterogénea, como son la reutilización y recuperación de los catalizadores híbridos con quiralidad asociada.

En el **Capítulo 1** se han detallado todos los elementos de quiralidad, como el centro estereogénico, plano de quiralidad y eje quiral. Así como los principales métodos de crear quiralidad que se conocen. A continuación, se ha hecho una revisión de los principales catalizadores heterogéneos quirales y sus distintas formas de introducir quiralidad en su entramado estructural.

En el **Capítulo 3** se ha diseñado un catalizador híbrido mesoporoso quiral, a partir de la síntesis de un precursor derivado de la pirrolidina bisililado con quiralidad asociada. Para ello, se ha utilizado una síntesis sol-gel catalizada por iones fluoruro para la obtención de un material híbrido organosilíceo con estructura no ordenada. Una vez sintetizado, el material se ha caracterizado para verificar que el precursor orgánico quiral forma parte del entramado estructural del material sólido. Tras la caracterización, el material híbrido quiral se ha evaluado catalíticamente en términos de rendimiento y enantioselectividad del producto obtenido mediante la reacción de adición asimétrica de Michael.

A continuación, en el **Capítulo 4**, para avanzar en el conocimiento de este tipo de materiales híbridos mesoporosos quirales organosilíceos, se han sintetizado distintas familias de materiales en los que se han incorporado concentraciones variables del precursor bisililado (5%, 10% y 30%) mediante diferentes métodos de síntesis, para la obtención de dos familias de materiales híbridos quirales ordenados tipo M41S y SBA-15 y una familia de materiales no ordenados, NOH. A su vez, para establecer una comparación entre materiales con centros activos quirales insertados en el entramado estructural o en su superficie externa, se ha sintetizado un precursor monosililado quiral de la pirrolidina, el cual ha sido incorporado en distintas concentraciones mediante procesos de anclaje. Además, para evaluar el efecto de la interacción del precursor orgánico sobre la superficie del material, se procedió a la sililación de los grupos silanoles superficiales. Los materiales sintetizados fueron caracterizados y evaluados catalíticamente en el ámbito de la quiralidad mediante la reacción de adición asimétrica de Michael entre el butanal y el nitroestireno.

Por otro lado, en el **Capítulo 5**, se ha evaluado la capacidad básica de los materiales híbridos sintetizados, con el objetivo de obtener productos de alto valor

añadido en química fina. Para ello se estudiaron los distintos materiales híbridos en la reacción de Knoevenagel. Esto permitió conocer, mediante estudios cinéticos, los materiales que contenían centros básicos más activos y accesibles. Posteriormente, los materiales más activos fueron utilizados como catalizadores en distintas reacciones con alta demanda de basicidad, tales como la condensación de Claisen-Schmidt, la síntesis de pirazoles y la reacción nitro-aldólica de Henry, mostrando su capacidad para ser empleados como efectivos catalizadores básicos.

Por último, en el **Capítulo 6**, se han estudiado otro tipo de materiales híbridos como son los materiales metal-orgánicos (MOFs) a los que se le ha incorporado quiralidad a través de un método de post-modificación covalente. Mediante el uso de la química click sobre la estructura de los MOFs UiO-66 y MIL-53 se introdujo el organocatalizador de MacMillan de primera generación. Los distintos MOFs sintetizados se han caracterizado y evaluado catalíticamente en reacciones de catálisis asimétrica, mostrando la capacidad existente para introducir organocatalizadores quirales en estructuras híbridas de diferente naturaleza.