

Resum

Resum

En aquesta tesi doctoral, la investigació s'ha centrat en el desenvolupament de diferents processos catalítics heterogenis emprant materials híbrids orgànic-inorgànics porosos (MOFs i sílices funcionalitzades) i materials orgànics aromàtics (PAFs), que s'han estudiat en diverses reaccions orgàniques. Després de la preparació dels MOFs en estudi, s'han caracteritzat les seues propietats estructurals i s'han determinat els seus centres actius en els clústers metàl·lics (zirconi, hafni o ceri). La reactivitat d'aquests MOFs i dels materials híbrids sílice-amines s'ha estudiat tenint en compte els seus centres catalítics; aquestes reaccions s'han optimitzat duent a termini un estudi dels mecanismes de reacció. Finalment, s'han preparat sòlids homoquirals de tipus PAF que presenten el sistema binaftilo, la reactivitat del qual també ha sigut provada.

Més específicament, en el capítol 3 s'ha estudiat l'esterificació d'amides, que permet convertir-les en èsters, grups funcionals més versàtils. Aquesta transformació s'ha abordat des de la catàlisi heterogènia via *MOFs basats en zirconi, hafni i ceri de les sèries MOF-808, UiO-66 i MOF-801. El catalitzador més eficient per a l'esterificació d'amides ha sigut el MOF-808-Zr. Mitjançant anàlisi TGA i l'adsorció d'una molècula sonda bàsica (CO) estudiada utilitzant espectroscopia FT-IR, s'han determinat els centres àcids de Lewis i Brønsted presents en ells. Dels MOFs preparats en aquest treball, el MOF 808-Zr posseeix una menor connectivitat dels clústers metàl·lics i una major grandària de porus que el UiO-66 i el MOF-801; a més, té el balanç adequat de centres àcids i bàsics de Brønsted i Lewis per a activar els substrats de la reacció. L'abast de l'alcoholisi amb n-butanol s'ha estès a un gran nombre de substrats (amides primàries, secundàries i terciàries; aromàtiques i alifàtiques). La reacció també s'ha estudiat en condicions no solvolítiques amb alcohols més complexos. El catalitzador és estable durant la reacció i pot ser reutilitzat fàcilment. El mecanisme de reacció en l'esterificació de benzamida amb n-butanol catalitzada per MOF-808-Zr s'ha investigat mitjançant l'anàlisi cinètica emprant el model de LHHW i l'estudi *in situ* de les interaccions moleculars per FT-IR.

En el capítol 4, s'ha investigat la deuteració per intercanvi isotòpic deuteri/hidrògen catalitzada per amines suportades en sílices comercials emprant D₂O com a font de deuteri. Aquest procediment és aplicable a una gran gamma de substrats, com a compostos carbonílics, sals d'organofosfoni, nitrocompostos i, inclosa, hormones esteroidals. L'estabilitat del catalitzador, SiO₂-(CH₂)₃-NH₂, es manté fins a 10 usos de reacció sense pèrdues significatives de l'activitat.

Finalment, en el capítol 5, s'afronta la síntesi i aplicació de PAFs homoquirals on s'ha integrat l'esquelet del BINOL (1,1'-binaftil-2,2'-diol) i del BINBAM (1,1'-binaftil-2,2'-disulfonimida) generant tres nous PAFs actius en catàlisi asimètrica: PAF-3,3'-(*S*)-BINOL, PAF-6,6'-(*R*)-BINOL i PAF 3,3'-(*S*)-BINBAM. En concret, el PAF-6,6'-(*R*)-BINOL ha demostrat la seua activitat catalítica en la reacció d'alquilació d'aldehids aromàtics amb dietil-zinc i el catalitzador PAF-3,3'-(*S*)-BINBAM és actiu en la reacció aldólica de Mukaiyama i la reducció del doble enllaç de compostos carbonílics α,β -insaturats.