

Resumen

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo un estudio de la síntesis de compuestos orgánicos de interés en Química Fina y derivados de la biomasa, mediante el diseño de procesos químicos más sostenibles y el empleo de catalizadores heterogéneos con las propiedades óptimas para cada reacción.

Se ha llevado a cabo la síntesis de nitrilos, compuestos de gran aplicación en la industria química y farmacéutica, mediante la deshidratación de aldoximas en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos, tanto ácidos como básicos. Los estudios catalíticos mostraron que los mejores resultados en cuanto al rendimiento y selectividad a nitrilo se obtienen con catalizadores que poseen centros ácidos de Lewis. Entre ellos, los MOFs de hierro (MIL-100 (Fe) y Fe (BTC)) resultaron ser los catalizadores más adecuados para esta reacción, obteniendo excelentes rendimientos y selectividades hacia los nitrilos. Mediante un tratamiento post síntesis con fluoruro amónico se consiguió aumentar la actividad catalítica del MIL-100 (Fe) debido a un incremento de su área BET y volumen de poro. Los estudios mediante la espectroscopia IR y el análisis XPS permitieron llegar a la conclusión que la actividad catalítica del MIL-100 (Fe) está relacionada con las especies de Fe de la red cristalina. Se ha mostrado que el MIL-100 (Fe)-NH₄F es estable y reutilizable en varios ciclos de reacción consecutivos sin pérdida de actividad y se ha aplicado con éxito a la síntesis de una gran variedad de nitrilos.

Por otro lado, la síntesis de nitrilos a partir de aldoximas se llevo a cabo en presencia de varios óxidos metálicos, siendo el óxido de cerio nanocristalino el catalizador más activo. Las propiedades ácido-base de los óxidos metálicos se estudiaron por espectroscopia IR, mediante la adsorción de moléculas sonda. Así, se estableció la relación entre las propiedades ácido-base de los óxidos con su actividad catalítica, siendo los óxidos con los centros básicos más fuertes como el CeO₂ y MgO los más activos. A partir de los estudios de IR in situ de la reacción de deshidratación de aldoxima sobre la superficie del MgO y CeO₂ se propuso que en el mecanismo de reacción intervienen tanto los centros ácidos de Lewis como los centros básicos. Con el óxido de cerio como catalizador se obtuvieron excelentes rendimientos a nitrilos tanto aromáticos, como alifáticos y cíclicos. Además, el CeO₂ resultó ser un catalizador estable y reutilizable siendo posible su reutilización durante cuatro ciclos consecutivos sin pérdida en su actividad catalítica. El estudio se amplió a la obtención diferentes amidas y ésteres con propiedades farmacológicas a partir de aldoximas mediante procesos multietapa utilizando el óxido de cerio nanocristalino como catalizador.

Por último, el trabajo se centró en la obtención de productos derivados de la biomasa, concretamente en la síntesis de DFF y derivados de furilidenpropanonitrilo con potencial aplicación como monómeros. La síntesis de DFF se llevo a cabo mediante la oxidación de 5-

HMF empleando varios MOFs como catalizadores heterogéneos. Se mostró que empleando el sistema catalítico MIL-100 (Fe)-NH₄F/TEMPO/NaNO₂ para la oxidación de 5-HMF es posible obtener un 100 % de rendimiento y un 100 % de selectividad a DFF. Además, este sistema catalítico se empleó para la oxidación de diferentes alcoholes primarios y secundarios obteniendo buenos rendimientos a los compuestos carbonílicos correspondientes. Finalmente, en una segunda etapa se llevo a cabo la síntesis de derivados de furilidenpropanonitrilo mediante la condensación de Knoevenagel entre DFF obtenido previamente y compuestos con grupos metileno activo (malononitrilo y cianoacetato de etilo) obteniendo excelentes rendimientos a los productos deseados.