



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

NUEVOS POLÍMEROS POROSOS COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

M^a ESTER VERDE SESTO

Directores de Tesis:

Dra. Eva M^a Maya Hernández

Dr. Félix Sánchez Alonso

Madrid, 2014

Agradecimientos

Cuando estás haciendo la tesis, te pasan un millón de anécdotas para poder contar y conoces a cientos de personas que luego quieres agradecer, pero cuando te pones a escribir los agradecimientos lo único que se te ocurre son cursiladas y el miedo de que se te olvide alguien que mencionar, que luego lo lea y te lo reproche para siempre...uffff, que difícil!

Como puedo empezar...Unos seis años atrás llegué al ICTP junto a mi mejor amiga Rebe, después de perdernos, como no, por el metro de Madrid. Menos mal que María Jesús me estaba esperando para firmar el contrato, claro está, después de echarme la bronca por llegar tarde. Las siguientes personas que conocí fueron Justyna y Paula Bosch. Durante muchos meses ellas fueron las únicas que seguí viendo, así que me gustaría empezar por darles las gracias a ellas: a María Jesús por su paciencia y por resolver siempre todos los "rollos de papeleos", a Paula Bosch por acogerme en el ICTP, a Justyna por enseñarme mucho de lo que se y por supuesto a mi fiel amiga Rebe, la que siempre está ahí en lo bueno y en lo malo, y me acompaña en los momentos importantes de mi vida!!! Los dos primeros años en polímeros los recuerdo con mucho cariño, trabajando con "mi" rayos X y "mi" TGA-MS. Cuantas horas con Ernesto Pérez Tabernero, que agradezco enormemente por todo su esfuerzo en enseñarme el mundo de los polímeros. Cuantas horas en el máster, donde pasé momentos inolvidables junto a mis compañeros, Marga, Camilo, Mari Luz, Esther, Elma, Marta, Miriam, Jose, Oiane, Roi, Rosa, Juan Alfonso...Que risas!! Gracias a todos ellos!! Después de estos años me decidí por fin a hacer la tesis...Claro está que alguien tuvo que ver, y ese es Javier de Abajo. Gracias Javier por confiar en mí, parte de este trabajo también es tuyo.

Y ahora al grano: al finalizar un trabajo de varios años, tan laborioso y lleno de dificultades, como es la elaboración de una tesis, es inevitable sentirse orgullosa de esta increíble Azaña. Entonces empiezas a recordar todos los sacrificios que tuviste que hacer, como quedarte hasta altas horas de la noche, pasar sin comer, dejar de ir de compras o al cine, y por si fuera poco, de olvidarte de grabar todo tu

trabajo en un pendrive o en el disco duro, que no te encienda el ordenador y que pierdas toda la información del trabajo de meses... y así puedo seguir contando miles de cosas que te pasan durante la etapa de tesis. Sin duda, toda una odisea que contar!! Pero también recuerdas que todo este trabajo no lo hubieras podido lograr sola, pues muchas veces, nos desanimamos, perdemos el entusiasmo y todo lo que tiende a pasar cuando las cosas no salen como queremos, y es cuando aparece toda esa gente que de una manera u otra siempre estuvo a tu lado apoyándote. Por eso quiero agradecer en primer lugar a Jose de la Campa por confiar en mí para desarrollar este trabajo, por escucharme, por dedicarme tanto tiempo a pesar de ser una pesada con mis separatas y no dejarle tomar el té tranquilo, siempre dispuesto a resolver cualquier duda con una sonrisa. A Marta Iglesias, por resolverlo "todo" y a Estíbaliz, por ayudarme tanto en estos años. Gracias a mis directores Félix y Eva; a Félix, por enseñarme tanto en el laboratorio y transmitirme parte de su sabiduría y el entusiasmo de cacharrear; a Eva, por ser un pilar fundamental en este trabajo, por su constancia, por enseñarme a ser exigente conmigo misma, por el "buen hacer", por su alegría, por estar siempre ahí, por ser además de directora, una pedazo de amiga... No tengo palabras para agradecerte todo lo que me has enseñado, eres simplemente Genial!! No me quiero olvidar de Ángel y de Cristina, que siempre están dispuestos a ayudar. A mis compañeros que ya no están: David, Jose (mi técnico favorito), Paula, Marisa, Coro, Feli, Miguel, Íñigo, Mario, Laura, Aurora, Guiomar... y seguro que se me pasa alguno. A los que están: Eli, Vanessa, Jaime, Rodrigo, Ansel, Arantxa, Rubén, Daniel, Gema, Mercedes, "Los de Bio" y "Las del ICMM"... Quiero también agradecer a esas personas que hacen posible nuestro trabajo día a día: los del taller (Alberto, Manuel, Carlos), los del almacén (Jose, Manuela), las de la limpieza (Ana, Charo), los de secretaría (Lourdes, Mercedes)...Y por supuesto a todos los técnicos que han realizado las medidas de caracterización de este trabajo, en especial a David (SEM), a Justyna (WAXS), a Pablo (RMN) y a Cristina Guerrero (BET).

Por suposto, ós que sempre están para axudarte e apoiarte, a familia. Este traballo é fruto do apoio incondicional dos meus pais (Ramón e María), da miña cuñada Cruz, dos meus sobriños (Mario e Carla) e do meu irmán "preferido". Ramón, es o mellor irmán e amigo que se poida desexar, acompañasme en tódalas etapas da miña vida e sempre, sempre me botaches unha man cando o necesitei. Non sei se cho dixen alguna vez, pero quérote moito. A mi nueva familia, Lourdes, Andrés, mis amonas Manoli y Mari y mi aitona Jose Mari, un millón de gracias. Mil gracias a Bea, Íñigo, Eunate, Olatz y Mario por acogerme tan bien en Donosti, y por supuesto a tod@s l@s de "La Kuadrila". Y no me puedo olvidar de la persona que comparte día a día mi vida, Jon. Gracias por escucharme, por ayudarme, por estar pendiente de mi, por cuidarme, por todas esas cosas por las que todas las mañanas me levanto con ganas de seguir...Podría escribir miles de hojas con todo lo bueno que haces por mi...Así que solo puedo decirte que eres lo mejor que me ha pasado y que gracias a ti he logrado alcanzar muchas metas. Este trabajo va para ti!!

Ahhh!! Por si se me olvida alguien, gracias a todos los que hayan compartido conmigo algún momento digno de recordar!!!

ABREVIATURAS

AE	Análisis elemental
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bnz	Bencidina
cat.	Catalizador
CMP	Conjugated Microporous Polymer
cod	1,5-ciclooctadieno
COF	Covalent Organic Frameworks
CoL	Coligando
Conv.	Conversión
DBA	4,4'-diaminobenzanilida
Dis	Disolvente
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDA	Diazoacetato de etilo
EDA	Diazoacetato de dietilo
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
ee	Exceso enantiomérico
FTIR	Espectroscopia de infrarrojos
GC-MS	Cromatografía de gases-espectroscopia de masas
HCP	Hypercrosslinked Polymer
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
ICP-AES	Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
L	Ligando
M	Metal
MOF	Metal Organic Frameworks
mPD	<i>meta</i> -fenilendiamina

MW	Microondas
NMP	N-metilpirrolidona
ODA	<i>para</i> -oxidianilina
PA	Poliamidas
PAF	Polymer Aromatic Frameworks
PhEDA	Fenildiazoacetato de etilo
PIM	Polymer of Intrinsic Microporosity
POF	Polymer Organic Frameworks
POP	Porous Organic Polymer
pPD	<i>para</i> -fenilendiamina
PPh ₃	Trifenilfosfina
PTSA	<i>para</i> -toluensulfónico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SPF	9,9'-espirobifluoreno
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Analizador termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPM	Tetrafenilmetano
TPP	Trifenilfosfito
UV-Vis	Ultravioleta-visible
WAXS	Difracción de rayos a altos ángulos

ÍNDICE

I. Introducción	1
I.1. Materiales porosos	3
I.2. Polímeros orgánicos porosos	5
I.2.1. Métodos de preparación y antecedentes	5
I.2.1.1. Porosidad inherente	5
a) Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs)	6
b) Covalent Organic Frameworks (COFs)	8
c) Hypercrosslinked Polymer (HCPs)	10
d) Conjugated Microporous Polymers (CMPs)	11
I.2.2. Técnicas de caracterización	13
I.2.2.1. Propiedades térmicas	13
I.2.2.2. Propiedades estructurales	14
I.2.2.3. Propiedades morfológicas	16
I.2.2.4. Porosidad	17
a) Conceptos y parámetros	17
b) Clasificación de las isotermas de adsorción	18
c) Modelos de cálculo	19
I.2.3. Aplicaciones	21
I.2.3.1. Catálisis heterogénea	21
<i>Bibliografía</i>	25
II. Objetivos	29
III. Técnicas instrumentales	33
Capítulo 1: Poliamidas	39
1.1. Antecedentes	41
1.2. Resultados y discusión	43
1.2.1. Síntesis y caracterización de poliamidas (PAs)	43
a) Polimerización a alta temperatura	45
b) Polimerización a baja temperatura	52
1.3. Parte experimental	55
1.3.1. Reactivos y disolventes	55
1.3.2. Síntesis del compuesto modelo	56
1.3.3. Síntesis de polímeros	57
a) PAs vía Yamazaki-Higashi	57
b) PAs a baja temperatura	57
1.4. Conclusiones	59
<i>Bibliografía</i>	61

Capítulo 2: Poliiminas 63

2.1. Antecedentes	65
2.2. Resultados y discusión	67
2.2.1. Síntesis y caracterización de monómeros (C_{3v} y Th)	67
2.2.2. Síntesis y caracterización de poliiminas porosas (POFs)	70
2.2.3. Síntesis y caracterización de catalizadores heterogeneizados	75
2.2.4. Aplicación en catálisis heterogénea	80
a) Reacciones de ciclopropanación	80
b) Reacciones de hidrogenación	87
2.3. Parte experimental	93
2.3.1. Reactivos y disolventes	93
2.3.2. Síntesis de monómeros	94
a) 1, 3, 5-tri(4-nitrofenil)benceno	94
b) 1,3,5-tri(4-aminofenil)benceno	95
c) Tetrafenilmetano	96
d) Tetra(<i>p</i> -nitrofenil)metano	97
e) Tetra(<i>p</i> -aminofenil)metano	98
2.3.3. Síntesis de polímeros	99
a) POF- C_{3v}	99
b) POF-Th	100
2.3.4. Síntesis de catalizadores heterogeneizados	101
a) POFs-M	101
2.3.5. Procedimientos para las reacciones de catálisis	102
a) Procedimiento general de las reacciones de ciclopropanación	102
b) Procedimiento general de las reacciones de hidrogenación	103
c) Procedimiento general del reciclaje de los catalizadores heterogeneizados	103
2.4. Conclusiones	105
<i>Bibliografía</i>	107

Capítulo 3: Poliaromáticos 109

3.1. Antecedentes	111
3.2. Resultados y discusión	115
3.2.1. Preparación de los PAFs	116
3.2.2. Funcionalización de los PAFs	128
3.2.2.1. Post-funcionalización	128
a) PAFs monofuncionalizados	128
b) PAFs bifuncionalizados	136
3.2.2.2. Monómero funcionalizado	140
3.2.3. Aplicación en catálisis heterogénea	146
3.2.3.1. Reacciones ácido/base	146
a) PAFs monofuncionalizados	147
b) PAFs bifuncionalizados	152

3.2.3.2. Reacciones catalizadas por complejos metálicos heterogeneizados sobre los PAFs	157
a) Reacciones de hidrogenación	167
b) Reacciones de ciclopropanación y reacción multi-componente	180
b.1) Reacciones de ciclopropanación de alquenos	187
b.2) Reacción multi-componente: acoplamiento de aldehídos, alquinos terminales y aminas	192
3.3. Parte experimental	195
3.3.1. Reactivos y disolventes	195
3.3.2. Síntesis de monómeros	196
a) Tetraquis(4-bromofenil)metano	196
b) Tetraquis(4-yodofenil)metano	197
c) 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-espirobifluoreno	198
d) 2,2',7,7'-tetrayodo-9,9'-espirobifluoreno	199
e) 2-nitro-4-tritilanilina	200
f) ((4-yodo-3-nitrofenil)metanotriil)tribenceno)	201
g) 4,4',4''-((4-yodo-3-nitrofenil-9-metanotriil)tris(yodobenceno))	202
3.3.3. Síntesis de los ligandos y los complejos metálicos solubles	203
a) 4-tritilanilina	203
b) NPy: ((<i>E</i>)-N-(piridin-2-ilmetileno)-4-tritilanilina)	204
c) NProBoc: ((<i>S</i>)-terc-butyl 2-((4-tritilfenil)carbamoil)pirrolidina-1-carboxilato)	205
d) NPro: ((<i>S</i>)-N-(4-tritilfenil)pirrolidina-2-carboxamida)	206
3.3.4. Procedimiento general de síntesis de los complejos homogéneos	207
a) Procedimiento general de síntesis de los complejos metálicos de Rh(I)	207
b) Procedimiento general de síntesis de los complejos metálicos de Cu(I)	209
3.3.5. Síntesis de polímeros	211
a) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs y PAF-NO ₂	211
b) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs postfuncionalizados	214
c) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs con grupos aminos	217
3.3.6. Síntesis de los PAFs-ligandos y de los catalizadores heterogeneizados de Rh(I) y de Cu(I)	220
a) Síntesis del PAF-NPy	220
b) Síntesis del PAF-NPro	221
c) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs-ligandos-Rh(I)	222
d) Procedimiento general de los PAFs-ligandos-Cu(I)	224
3.3.7. Procedimientos para las reacciones de catálisis	226
a) Procedimiento general de las reacciones de ciclopropanación	226
b) Procedimiento general para las reacciones de hidrogenación	227
c) Procedimiento general para las MCR	228
d) Procedimiento general del reciclaje de los catalizadores heterogeneizados	228

3.3.8. Cromatografía de HPLC de las reacciones de ciclopropanación	229
2.4. Conclusiones	231
<i>Bibliografía</i>	233
Publicaciones	239

Introducción

El trabajo que presentamos en esta memoria está dirigido a la preparación de materiales poliméricos porosos y en particular a la síntesis de sistemas aromáticos entrecruzados. El objetivo buscado con estos materiales es la obtención de soportes poliméricos rígidos y con porosidad controlada, que puedan, mediante reacciones de modificación química adecuadas, utilizarse como soportes de catalizadores, produciéndose las reacciones catalizadas en el interior de los poros.

Por ello, en este capítulo abordaremos una revisión de los desarrollos más recientes en el campo de los materiales porosos, de sus métodos de preparación y de las aplicaciones más importantes en este campo.

I.1. Materiales porosos

En las últimas dos décadas, los materiales porosos han cobrado un gran interés tanto a nivel industrial como a nivel científico, porque los poros y las cavidades que poseen en sus estructuras pueden alojar distintos tipos de moléculas, proporcionándoles potenciales aplicaciones en áreas como almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. En la actualidad existen varios tipos de materiales porosos: materiales totalmente inorgánicos (zeolitas),^{1,2} materiales híbridos formados por una parte orgánica y otra parte inorgánica (**MOFs**, del inglés Metal Organic Frameworks)^{3, 4} y materiales totalmente orgánicos denominados polímeros orgánicos porosos (**POPs**, del inglés Porous Organic Polymers)^{5,6} (Figura I.1).

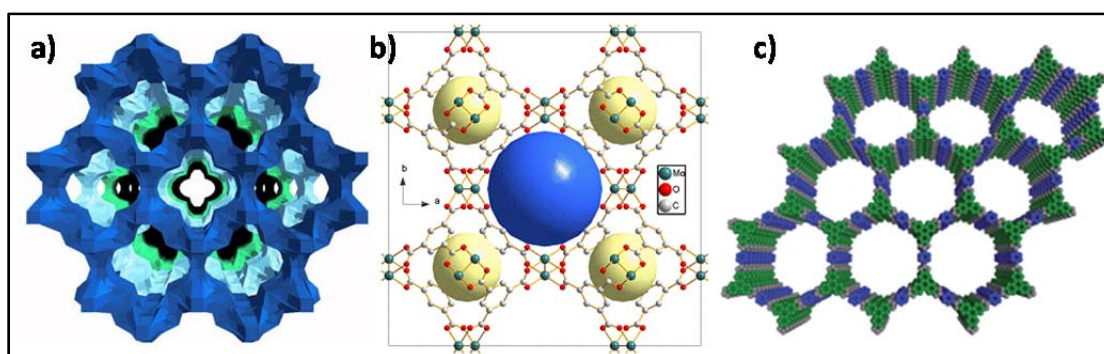


Figura I.1: Estructuras de: a) zeolitas, b) MOFs y c) POPs.

Según la clasificación de la IUPAC, los materiales porosos se dividen en los siguientes grupos de acuerdo con su tamaño de poro: materiales macroporosos, que tienen poros con tamaños mayores de 50 nm, materiales mesoporosos, con tamaños de poro entre 2 y 50 nm, y materiales microporosos, de menos de 2 nm.⁷ Junto al tamaño de poro, la superficie específica (relación entre el área y la masa del sólido), es el parámetro que mejor caracteriza un material poroso. De forma general, la presencia de microporos da lugar a superficies específicas muy elevadas, generalmente $>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, si el material es mesoporoso las superficies específicas son más pequeñas y si es macroporoso las superficies específicas obtenidas son muy bajas ($<50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Este parámetro, que se explicará con mayor detalle al final de esta introducción, se obtiene generalmente mediante medidas de adsorción de gases y se puede calcular utilizando las teorías de Langmuir⁸ o de Brunauer-Emmett-Teller (BET).⁹ Ambos métodos suponen que la adsorción de las moléculas de gas se produce de forma homogénea en todo el material, que se supone totalmente ordenado y que no presenta ninguna imperfección. Por lo tanto, estos métodos no son del todo adecuados para materiales amorfos pero si nos permiten establecer un marco común para poder compararlos. En concreto, la teoría BET, que es la más empleada para calcular las áreas superficiales de estos materiales, presenta una serie de limitaciones como por ejemplo que no tiene en cuenta las deformaciones (hinchamiento) que sufre el material con la entrada del gas, ni la forma de los poros, ni la retención de moléculas de gas en el material, obteniéndose en ocasiones resultados no del todo correctos. Hasta el momento no se ha desarrollado ningún método adecuado para subsanar estas carencias.

Los materiales de esta tesis doctoral son polímeros porosos de tipo **POPs** por lo que los métodos de síntesis, caracterización y aplicaciones que se describen a continuación, se refieren exclusivamente a esta familia.

I.2. Polímeros orgánicos porosos

I.2.1. Métodos de preparación y antecedentes

En los últimos años ha aumentado el interés por sintetizar polímeros con tamaños de poros bien definidos, distribuciones de tamaño de poro controlado y que presenten funcionalidades específicas. Existen muchos métodos de preparación de polímeros porosos, aunque aquí solo haremos referencia a la síntesis de estos materiales mediante porosidad inherente.¹⁰

I.2.1.1. Porosidad inherente

Los polímeros porosos con porosidad inherente presentan estructuras químicas con dificultades para empaquetar, lo que garantiza que durante el proceso de síntesis se obtengan sistemas porosos. Para que los poros de estos materiales sean estables, normalmente es necesario utilizar monómeros con baja movilidad, que eviten el colapso de la estructura. La rigidez de estos materiales se consigue a menudo a partir de monómeros aromáticos. Para la formación de una red tridimensional, al menos uno de los monómeros debe tener una funcionabilidad superior a 2 y dependiendo del método sintético empleado se pueden obtener materiales cristalinos o amorfos.

Muchos de estos materiales suelen presentar cierto grado de micro, meso y macroporosidad en sus estructuras, siendo muy difícil conseguir materiales homogéneos en cuanto al tamaño y forma de los poros. La gran mayoría de los polímeros porosos son amorfos, presentando una estructura desordenada y un amplio intervalo de tamaños de poro. Para lograr que la formación de estos materiales sea completa y que tengan una superficie específica alta, es necesario que los rendimientos de las reacciones sean muy altos.

Los polímeros porosos sintéticos más conocidos son los **PIMs**¹¹ (del inglés Polymers of Intrinsic Microporosity), **COFs**¹² (del inglés Covalent Organic Frameworks), los **HCPS**¹³ (del inglés Hypercrosslinked Polymers) y los **CMPS**¹⁴ (del inglés Conjugated Microporous Polymers) (Figura I.2)

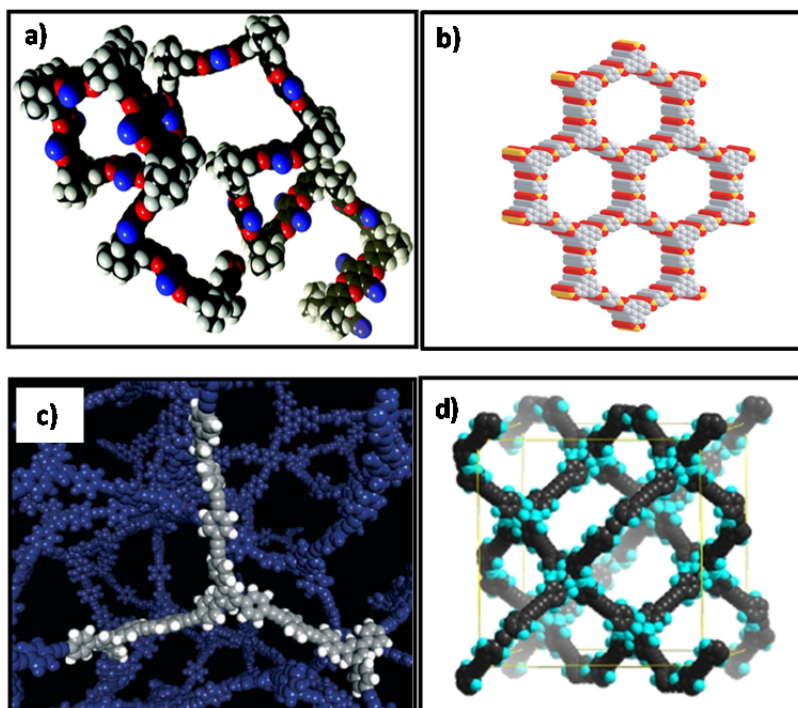


Figura 1.2: a) PIMs, b) COFs, c) HCPs y d) CMPs.

a) Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs)

La microporosidad de estos polímeros se denomina intrínseca ya que es independiente de la historia térmica o procesado del material. Se debe únicamente a las estructuras moleculares de sus monómeros, que impiden que el material se empaquete y hacen que no se pueda ocupar el espacio libre de manera eficiente, generando así una estructura polimérica contorsionada y por tanto porosa.

Los primeros **PIMs** fueron desarrollados por Mckneown y col. en 2002 y se basaron en ftalocianinas y porfirinas que contenían en sus cavidades iones metálicos (p.e. Fe) y exhibían microporosidad, con superficies entre $450\text{-}950\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en el caso de las ftalocianinas¹⁵ y entre $910\text{-}980\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en el caso de las porfirinas.¹⁶

Poco después, estos mismos autores describieron la síntesis de **PIMs** lineales, que presentaban espacios libres entre sus cadenas poliméricas como consecuencia de la presencia de “sitios de contorsión” en sus monómeros.¹¹ A diferencia de los **PIMs** formados por redes poliméricas entrecruzadas, los **PIMs** lineales son solubles en disolventes orgánicos comunes, facilitando su caracterización completa y su procesado en forma de membranas para ser empleadas en separación de gases.¹⁷

El primer **PIM** lineal descrito en la literatura (combinación de **A1-B1**, Figura I.3) se denominó **PIM-1** y presentó una superficie BET de $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, además de un peso molecular elevado.¹¹

En la actualidad existen muchos materiales sintetizados a partir de monómeros que presenta un “sitio de contorsión”, todos con superficies específicas mayores de $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Algunos ejemplos de estos monómeros (**A1**, **A2** y **B2**) se recogen en la Figura I.3.

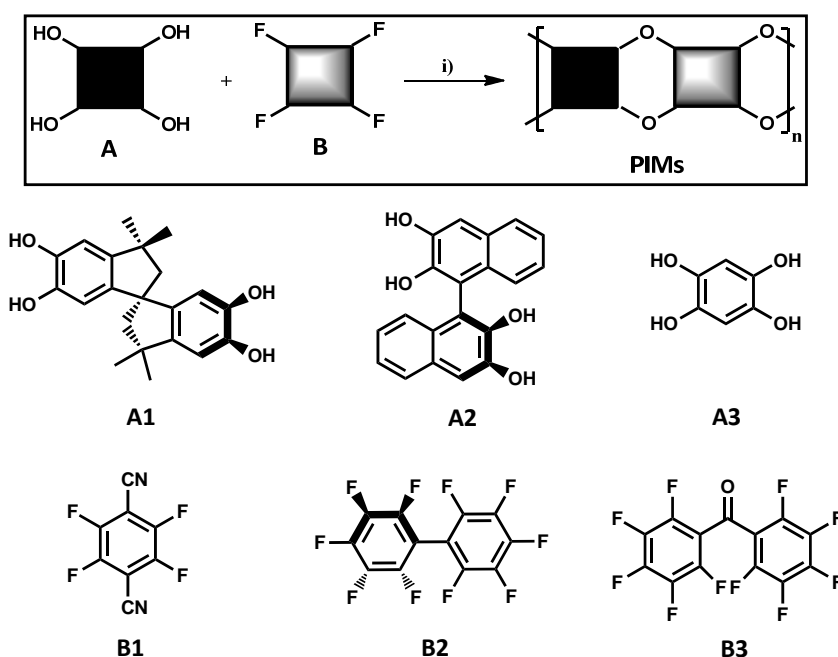


Figura I.3: Esquema de preparación de **PIMs** y estructura de los monómeros utilizados. i) K_2CO_3 , DMF, 60-120 °C.

Aunque estos materiales son excelentes para ser empleados en almacenamiento y separación de gases, la desventaja principal de los **PIMs** lineales es el posible colapso de la estructura debido a que las cadenas poliméricas pueden compactarse con el tiempo, modificándose sus propiedades estructurales y su porosidad.

b) Covalent Organic Frameworks (COFs)

En 2005 se prepararon los primeros materiales porosos cristalinos totalmente orgánicos, que se denominaron **COFs**¹² por su similitud con los existentes en ese momento, **MOFs** (del inglés Metal Organic Frameworks), materiales cristalinos porosos formados por enlaces metal-orgánicos entre iones metálicos y una estructura orgánica rígida.¹⁸

Los **COFs** se sintetizan mediante condensación entre monómeros que contienen ácidos borónicos y otros que contienen grupos hidroxilo, dando lugar a enlaces covalentes de ésteres borónicos. Los anillos boroxina formados presentan una estructura muy similar a los centros metálicos presentes en los **MOFs**. Los primeros **COFs** (**COF-1** y **COF-5**) fueron sintetizados por simple calentamiento de sus correspondientes monómeros (Figura I.4) y presentaron superficies específicas de $711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente.¹²

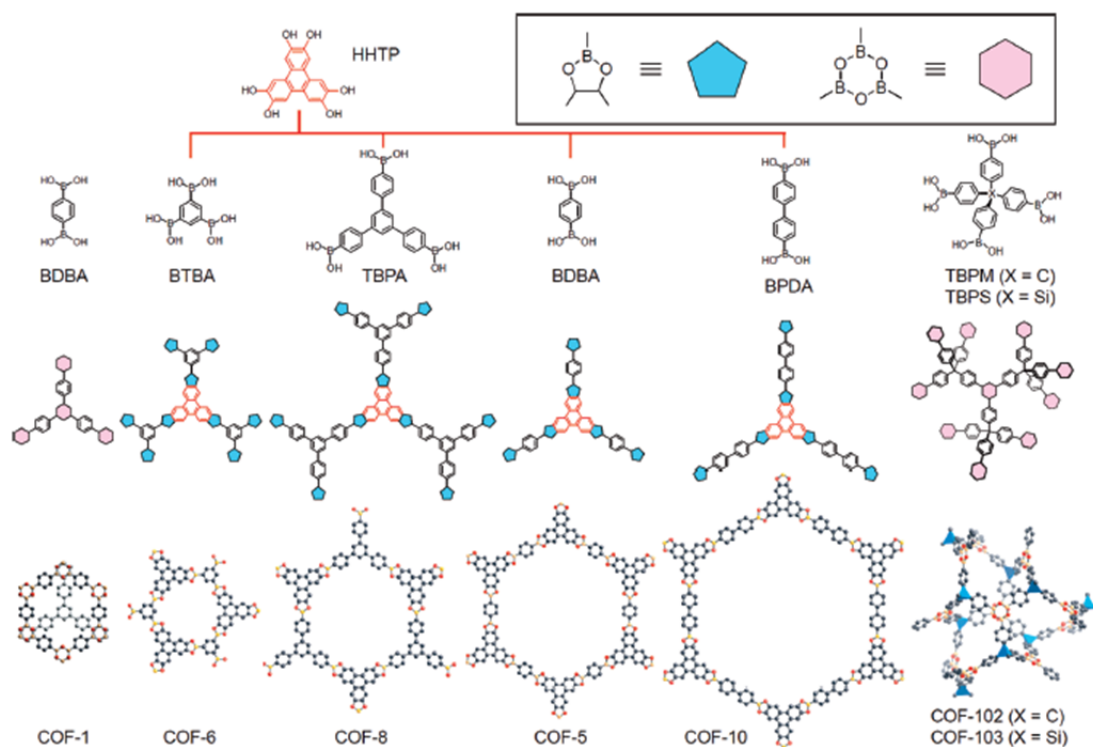


Figura I.4: Esquema general de **COFs** sintetizados por el grupo de Yaghi.¹⁹

Por difracción de rayos X, se determinó que estos materiales presentaban redes perfectamente ordenadas.

En la actualidad existen muchos **COFs** sintetizados a partir de monómeros muy diferentes, consiguiendo redes cristalinas con distintas estructuras. Entre los avances más importantes en este tipo de materiales cabe destacar la utilización de monómeros con geometría tetraédrica (Figura I.5) cuya auto-condensación permitió sintetizar redes tridimensionales con superficies específicas muy elevadas, de 3472 y 4210 m²g⁻¹ respectivamente,²⁰ mucho mayores que en las redes 2D obtenidas a partir de monómeros con otras geometrías.

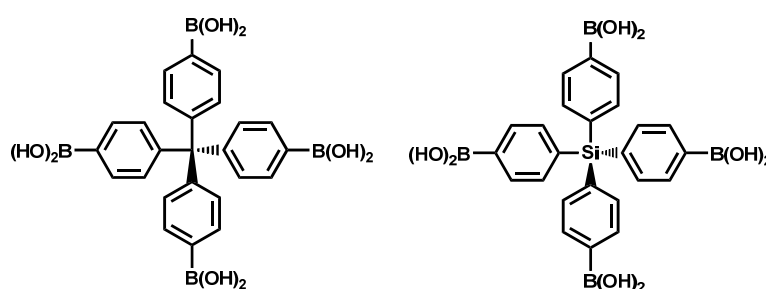


Figura I.5: Monómeros con geometría tetraédrica para la síntesis de **COFs** 3D.

Sin embargo, los **COFs** son materiales relativamente frágiles, y la eliminación completa del disolvente ocluido es complicada. Otro problema añadido es que los ésteres borónicos son fácilmente hidrolizables, provocando la descomposición progresiva del material.

c) Hypercrosslinked Polymers (HCPs)

Los **HCPs** se desarrollaron mediante reticulación de polímeros lineales, que se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El proceso de reticulación que más se utiliza para la preparación de polímeros entrecruzados es el que se representa en la Figura I.6:

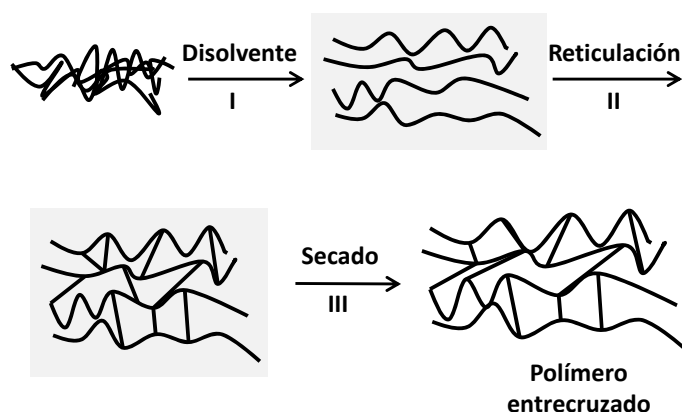


Figura I.6: Representación esquemática del proceso de formación de un **HCP**.

Se parte de un polímero no entrecruzado o parcialmente entrecruzado y se disuelve/hincha en un disolvente adecuado para crear distancia entre sus cadenas. Cuando el polímero está disuelto/hinchado tiene lugar el proceso de entrecruzamiento tras el cual se elimina el disolvente. Los nuevos enlaces formados entre las cadenas poliméricas proporcionan al material una porosidad permanente y una mayor estabilidad térmica.

Los polímeros entrecruzados más estudiados y más utilizados son los derivados de poliestireno.¹³ La reticulación de estos materiales se consigue mediante reacciones de alquilación de Friedel-Craft, consiguiéndose superficies específicas de incluso más de $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.²¹ Muchas de las propiedades del polímero entrecruzado están influenciadas por las condiciones de reacción utilizadas para la formación de los enlaces cruzados. En particular, el número promedio de reticulaciones por unidad repetitiva influye mucho en las propiedades mecánicas del material, siendo fundamental un alto número para conseguir un alto grado de porosidad.

d) Conjugated Microporous Polymers (CMPs)

Los **CMPs** son una clase de polímeros porosos muy similares a los **COFs**, pero de naturaleza amorfa. Jiang y col. describieron los primeros **CMPs** (**CMP-1**, **CMP-2** y **CMP-3**) en 2007 (Figura I.7),¹⁴ como redes de poli(arileno-etinileno) sintetizadas por acoplamientos de Sonogashira-Hagihara²² entre haluros aromáticos y alquinos aromáticos catalizadas por paladio/cobre, con superficies específicas comprendidas entre 522 y 834 m²g⁻¹. Posteriormente, estos mismos autores ampliaron la familia preparando un **CMP** (**CMP-0**) con monómeros más cortos y otro (**CMP-5**) con monómeros más largos, con superficies específicas de 1018 m²g⁻¹ y 512 m²g⁻¹ respectivamente (Figura I.7).²³

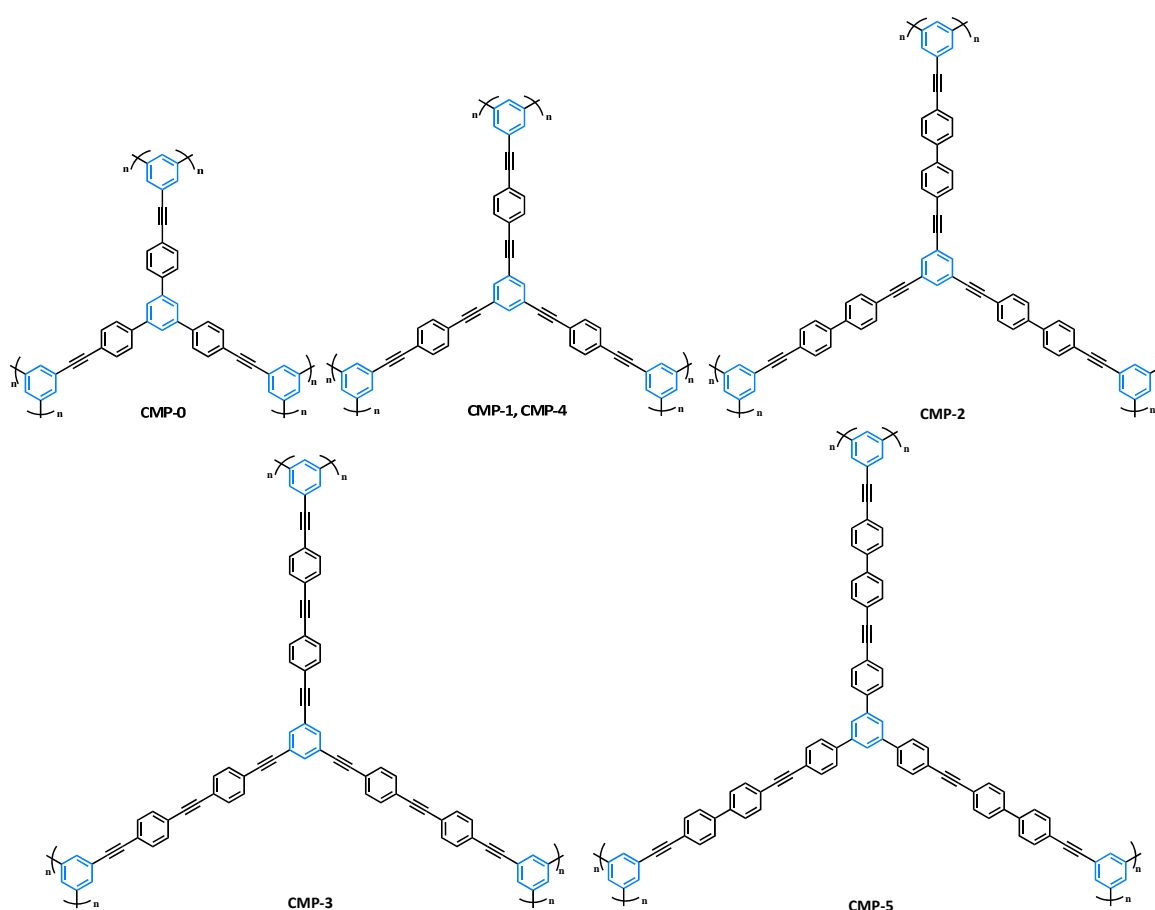


Figura I.7: Esquema de las estructuras 2D de los **CMPs**.

Seguendo en esta línea se prepararon nuevos **CMPs** a partir de 1,3,5-trietinilbenceno y 1,4-dietinilbenceno, que fueron posteriormente litiados y empleados como potenciales materiales en almacenamiento de H₂.²⁴ También, se sintetizaron **CMPs** con una amplia gama de grupos funcionales, tales como alcoholes, aminas, nitros, metilos y flúors.^{25, 26}

Tras la preparación de estos nuevos materiales poliméricos han ido apareciendo muchos otros que pueden ser incluidos dentro de esta familia. Por ejemplo, el grupo de Thomas preparó **CMPs** a partir de monómeros derivados del 9,9'-espirobifluoreno consiguiendo superficies específicas de alrededor de 1000 m²g⁻¹.²⁷⁻³⁰

Cabe destacar que el uso de monómeros tetraédricos aumenta las áreas superficiales de los materiales. A continuación se muestra un esquema que resume los distintos tipos de materiales sintetizados a partir de monómeros con geometría tetraédrica y sus valores de área superficial (Figura I.8).

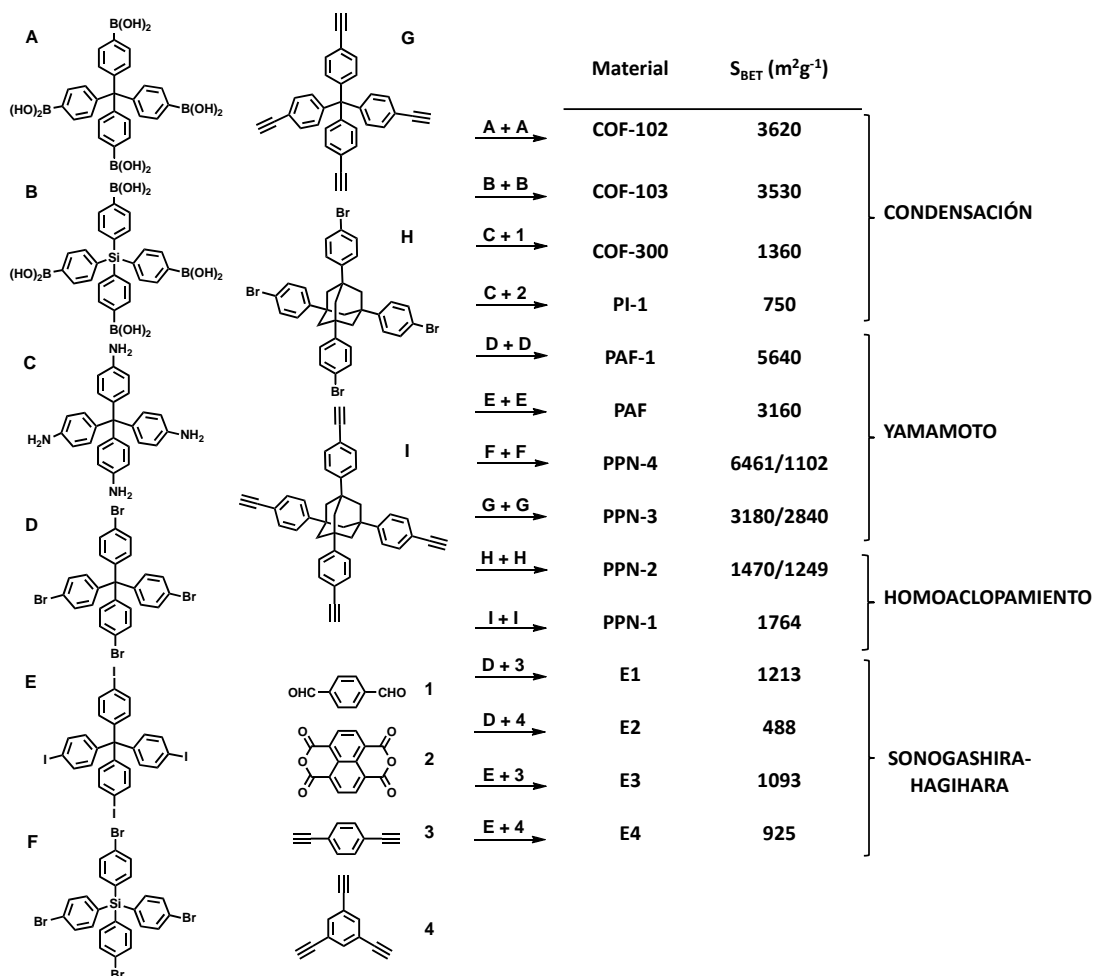


Figura I.8: Resumen de los polímeros orgánicos porosos preparados a partir de monómeros con geometría tetraédrica.

Las redes poliméricas sintetizadas mediante reacciones de acoplamiento de Yamamoto son más recientes y han dado superficies específicas muy elevadas (**PAF-1**, Figura I.8).³¹ Cabe destacar que el material denominado **PPN-4**, ha mostrado una superficie específica de $6461 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, siendo de momento, el material del tipo **CMP** con mayor superficie específica.³² Muchos de estos **CMPs** se han empleado como polímeros conductores, en almacenamiento y separación gases y como soportes para catalizadores.

I.2.2. Técnicas de caracterización

Al tratarse de materiales altamente entrecruzados, son sólidos insolubles, lo que limita mucho las técnicas que pueden emplearse para una correcta caracterización.

Por ello, las técnicas más usadas para caracterizar estos materiales, que son las que se van a emplear en esta tesis doctoral, se exponen a continuación:

I.2.2.1. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica se determina mediante análisis termogravimético (TGA), generalmente bajo atmósfera oxidante (aire) para observar degradación total de estos polímeros que suele comenzar a temperaturas muy elevadas. Como se puede ver en la Figura I.9, al realizar las medidas en atmósfera de nitrógeno el residuo es muy elevado, mientras que en atmósfera oxidante se obtiene un residuo mucho más bajo.

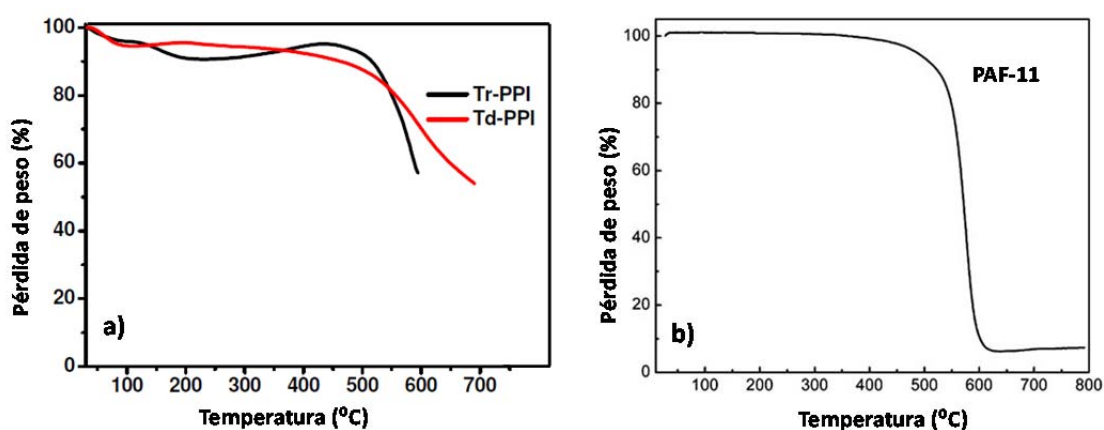


Figura I.9: Termogramas de a) poliimidias porosas (PPI) en nitrógeno,³³ b) de un PAF en aire.³⁴

Al ser sistemas altamente reticulados presentan movilidad muy baja, lo que hace que habitualmente no pueda detectarse una transición vítrea (T_g) asociada al material, por lo que la segunda gran técnica de caracterización térmica (calorimetría diferencial de barrido, DSC) no es de utilidad en estos materiales.

I.2.2.2. Propiedades estructurales

- Espectroscopia de infrarrojos (FTIR). Esta técnica se utiliza para seguir la reacción de formación del material y determinar el grado de conversión de los monómeros. A modo de ejemplo, en la Figura I.10 se muestra un espectro de IR de tres poliiminas formadas por reacción entre monómeros con grupos amina y aldehído. En los espectros se observa la formación del enlace imina característico del polímero pero también bandas correspondientes a grupos amina y aldehído atribuidas a restos de los monómeros sin reaccionar.

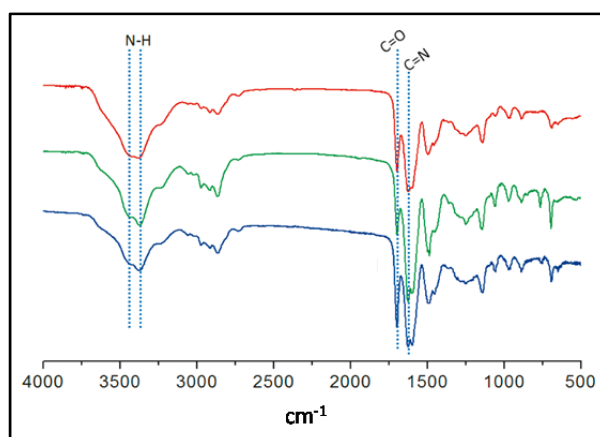


Figura I.10: Espectros de infrarrojo de poliiminas porosas.³⁵

- Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS). Esta técnica nos ayuda a comprobar si el material es amorfo o cristalino. Como ejemplo se pueden observar en la Figura I.11 los difractogramas de un polímero poroso amorfo y uno cristalino. El primero se caracteriza por la presencia de un halo amorfo mientras que en el segundo aparecen picos estrechos y definidos.

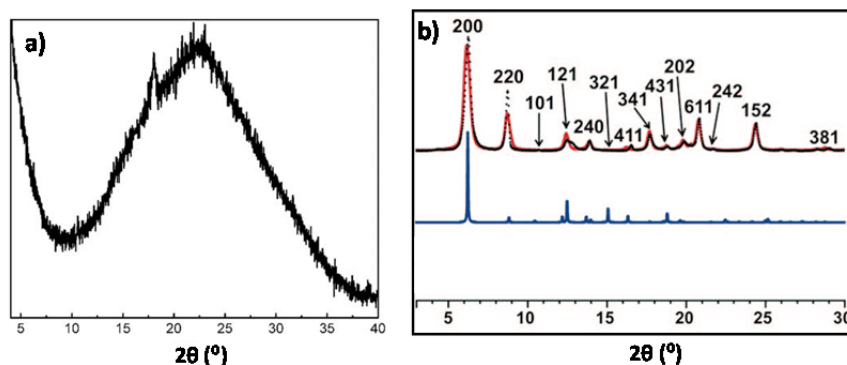


Figura I.11: Difractogramas (WAXS) de a) un PAF amorfo³⁴ y b) una poliimida porosa cristalina.³⁶

La mayoría de los polímeros orgánicos porosos son amorfos aunque en algunas ocasiones se consigue un ligero ordenamiento de la estructura.

- Resonancia magnética nuclear de carbono de sólidos (^{13}C -RMN sólido). Esta técnica puede proporcionar la confirmación de la estructura final del material y dar información estructural cualitativa a través de la asignación de los diferentes entornos de carbono. Al tratarse de materiales que presentan estructuras desordenadas, no se pueden obtener señales bien definidas, lo que algunas veces dificulta la asignación de las mismas. En la Figura I.12 se muestra el espectro de carbono de un polímero poroso, en este caso un PAF, obtenido a partir de un monómero con geometría C_{3v} . Se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de la unidad repetitiva de la red polimérica formada.

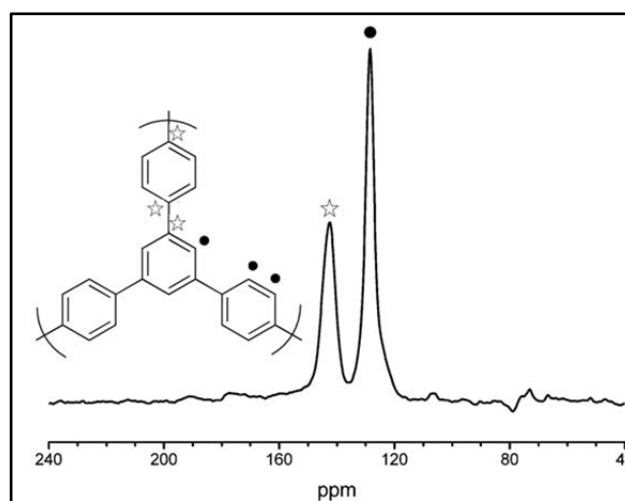


Figura I.12: Espectro de ^{13}C RMN sólido de un PAF.³⁴

- Análisis elemental (AE). El microanálisis de redes poliméricas es a menudo muy difícil de interpretar debido a que es muy común encontrarse que el porcentaje de material pirolizado no equivale al 100% debido a: 1) una combustión incompleta (al ser tan reticulados es muy difícil conseguir carbonizarlos), 2) a la presencia de impurezas no detectadas por otras técnicas, 3) presencia de disolventes atrapados o 4) presencia de agua fisisorbida en el material. Sin embargo, la comparación del análisis inicial de una muestra con el obtenido tras modificar el material, nos puede proporcionar información muy valiosa sobre la transformación que ha tenido lugar.
- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Esta técnica es complementaria al análisis elemental y ayuda a identificar la presencia de elementos inorgánicos, aunque solo nos proporciona resultados cualitativos.

I.2.2.3. Propiedades morfológicas

La morfología del material se determina por técnicas de microscopía electrónica, generalmente de barrido (SEM). Para realizar medidas de SEM es necesario que la muestra sea ligeramente conductora pero la gran mayoría de estos materiales son muy aislantes, siendo necesaria la deposición de una capa más o menos gruesa de un agente conductor (carbón o metales) lo que puede producir una modificación no deseable de la estructura. Para los polímeros con porosidad inducida se logra ver una estructura ordenada con poros bien definidos, mientras que los polímeros con porosidad inherente muestran, por lo general, imágenes de SEM donde se suelen apreciar zonas con partículas esféricas aglomeradas (Figura I.13).

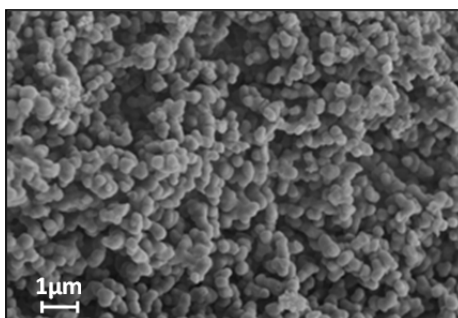


Figura I.13: Imagen de SEM de una políimida porosa.³⁷

I.2.2.4. Porosidad

Para determinar la porosidad del material se pueden utilizar varias técnicas, siendo la más común la medida de adsorción de gas. Como ésta es la propiedad más importante para estos materiales, se describirán más ampliamente los métodos empleados para determinarla.

a) Conceptos y parámetros³⁸

Para los materiales sólidos porosos, la adsorción física (fisisorción) es la única que se tiene en cuenta a la hora de realizar medidas de adsorción. Los conceptos y parámetros más importantes a tener en cuenta en el estudio de un material poroso son:

i) La cantidad de gas adsorbido por unidad de masa (n_a): mide los moles de gas adsorbido por masa de adsorbente (sólido) y sus unidades son mol g^{-1} . Viene dada por la ecuación I.1:

$$\frac{n^a}{m_s} \approx n_a \quad \text{Ec. I. 1}$$

donde n^a es la cantidad de gas adsorbido, en moles, y m_s es la masa del adsorbente desgasificado, en gramos (g).

ii) La isoterma de adsorción: relaciona la cantidad de gas adsorbido (n_a) con la presión de adsorción (P) a una temperatura constante (T).

$$n_a = F(P)_T \quad \text{Ec. I. 2}$$

La isoterma de adsorción es la herramienta principal para el estudio de la adsorción en adsorbentes sólidos.

iii) La superficie específica: este parámetro viene dado por la fórmula que se indica a continuación (ecuación I.3)

$$S = \frac{A}{m_s} \quad \text{Ec. I. 3}$$

Se mide en m^2g^{-1} , siendo A el área superficial del adsorbente y m_s la masa de adsorbente desgasificado.

iv) El volumen total de poros: como su nombre indica mide el volumen de todos los poros, tanto micro- como mesoporos y se mide en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

v) La distribución de tamaños de los poros (PSD): viene representada por la gráfica de $\Delta V_p / \Delta D_p$ (eje y) frente a D_p (eje X), donde V_p es el volumen de poros por unidad de masa, y D_p el diámetro del poro, y se mide en $\text{cm}^3 \text{STPg}^{-1} \text{Å}^{-1}$.

b) Clasificación de las isothermas de adsorción

Existe una clasificación, establecida por la IUPAC, del tipo de isothermas que se puede obtener en función de los poros que presente el material. Observando la forma de las mismas, se puede determinar el tipo de material poroso obtenido (Figura I.14).

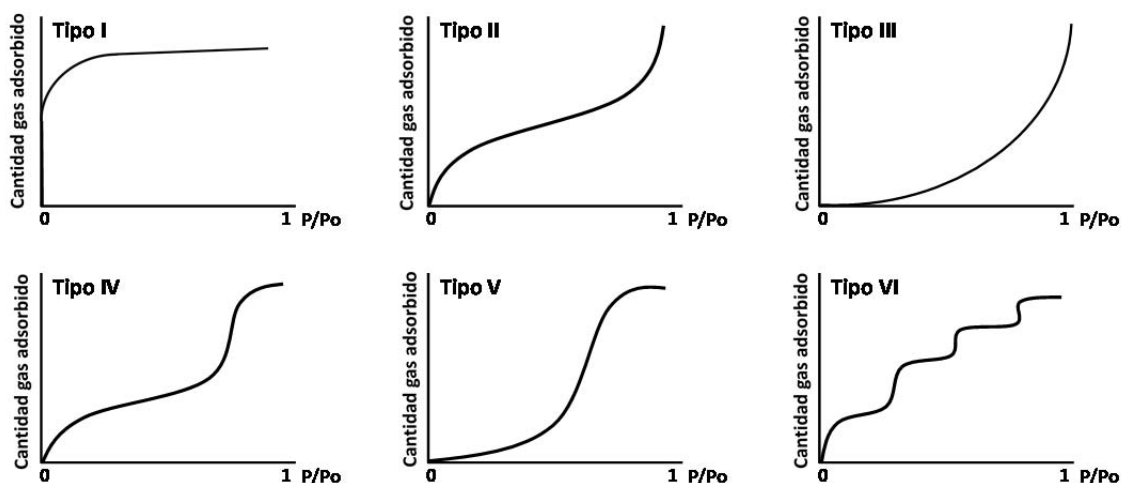


Figura I.14: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

A bajas presiones, las primeras moléculas de gas se adsorben sobre la superficie del material y forman una monocapa. Si el material es completamente microporoso, (diámetros de poros no mucho mayores que el volumen del gas adsorbido) no será posible adsorber más moléculas de gas después de formarse la monocapa y las isothermas serán horizontales con respecto al eje de la presión, dando un comportamiento de Tipo I. La isoterma de Tipo II no presenta saturación como en el caso I. El primer punto de inflexión corresponde a la formación de una monocapa, y a partir de ahí se van formando sucesivas capas. Esta isoterma es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma de Tipo III también corresponde a sistemas macroporosos cuando la afinidad adsorbente-adsorbato es débil. Por ello, la

interacción entre moléculas de adsorbato es mayor que la interacción adsorbente-adsorbato y la cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite, alcanzándose la saturación a presiones de $P/P_0=1$. Las isothermas de tipo IV, típicas de materiales mesoporosos, son una variación de las de tipo II pero con una formación finita de multicapas debida a la saturación de los capilares antes de que se alcance la presión de saturación.

La de Tipo V es similar a la tipo III pero con la diferencia de que también se produce saturación como en el Tipo IV. Por último, la de Tipo VI es la menos frecuente, presentando una adsorción en escalones que ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

c) Modelos de cálculo

Existen muchos modelos de cálculo para determinar la superficie específica, el tamaño y el volumen de poro con bastante exactitud para un gran número materiales porosos tales como carbones activos y zeolitas. Sin embargo, todavía no se ha desarrollado un modelo común o universal para redes de polímeros nanoporosos. Un estudio sobre la distribución de tamaños de poro que podría presentar un polímero poroso empleando diferentes modelos ha demostrado que todos daban resultados muy distintos. Se recomienda, por lo tanto, que el tamaño de poro calculado usando las distribuciones sea tratado con precaución.

El método más común para el cálculo de superficies específicas es sin duda el de Brunauer-Emmett-Teller (BET).⁹ Este modelo se utiliza sobre todo para la adsorción de N_2 , pero también es aplicable para otros gases tales como Ar, Kr o CO_2 . El modelo de BET (Ecuación I.4) asume la formación de multicapas por el adsorbato, que es más realista que suponer formación exclusiva de monocapas.

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. I. 4}$$

Donde n_a es la cantidad de gas adsorbido, n_m es la cantidad de gas adsorbido para formar una monocapa y C es una constante (constante de BET), que toma en cuenta tanto el calor de adsorción (primera capa) como el de condensación (multicapas).

Comúnmente, el intervalo de presiones que se utiliza para aplicar la ecuación BET es de $0,05 < p/p_0 < 0,3$. A partir de un ajuste lineal de los datos experimentales es posible obtener la absorción de una monocapa, lo que permite determinar el área superficial si se conoce la sección del adsorbato.

El modelo de BET fue desarrollado para el análisis de superficies planas pero funciona bastante bien para materiales meso y macroporosos. Al analizar materiales microporosos se producen más errores ya que la formación de mono y multicapas se superpone con el relleno de los poros. Por lo tanto, se recomienda hablar de áreas superficiales BET aparentes cuando se habla de materiales microporosos. No obstante, hay una buena razón para utilizar el modelo de BET, ya que todavía ofrece una base común para la comparación de los diferentes materiales.

Para obtener tanto las distribuciones de tamaño como los valores de volumen de poro del material se usan distintos métodos en función del tipo de material. En el caso de materiales mesoporosos el método con mejores resultados es el BJH (Barrett, Joyner y Halenda),³⁹ mientras que para el caso de materiales microporosos se usa el método de Horvath-Kawazoe (HK),⁴⁰ basados ambos en la ecuación de Kelvin (Ecuación I.5). La ecuación relaciona la presión de vapor con el radio medio de curvatura del menisco de un líquido confinado dentro de un capilar.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma v'}{rRT} \quad \text{Ec. I. 5}$$

Donde γ es la tensión superficial de la interfase líquido-gas y v' es el volumen molar del líquido (parámetros que se consideran independientes de la presión relativa) y r es el radio de los poros.

Existen otras técnicas complementarias para determinar la porosidad de materiales nanoporosos, pero a menudo se emplean sólo para confirmar los datos obtenidos por las técnicas de adsorción de gas. Entre otras están las medidas de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS),⁴¹ aniquilación de positrones (PALS),⁴² ^{129}Xe -RMN⁴³ o la porosimetría de mercurio;^{44, 45} ésta última es la menos usada ya que tras las medidas el material queda destruido.

I.2.3. Aplicaciones

Como se indicó al comienzo de la introducción, los polímeros porosos han ganado una gran importancia en las últimas décadas por su gran potencial en diferentes campos, como en el almacenamiento y separación de gases,⁶ en microelectrónica⁴⁶ o en catálisis.⁵ Este apartado se centrará en la utilización de polímeros porosos como soportes de catalizadores en catálisis heterogénea que es la aplicación que se va a desarrollar en esta tesis doctoral.

1.2.3.1. Catálisis heterogénea

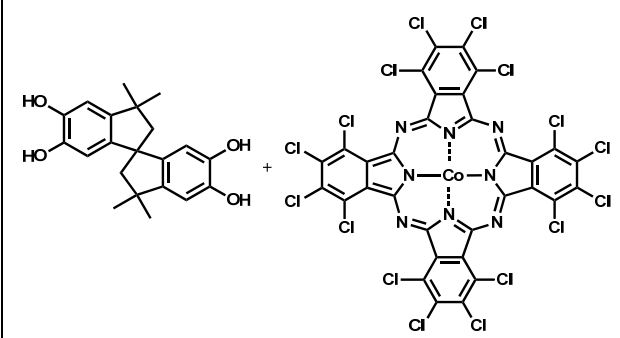
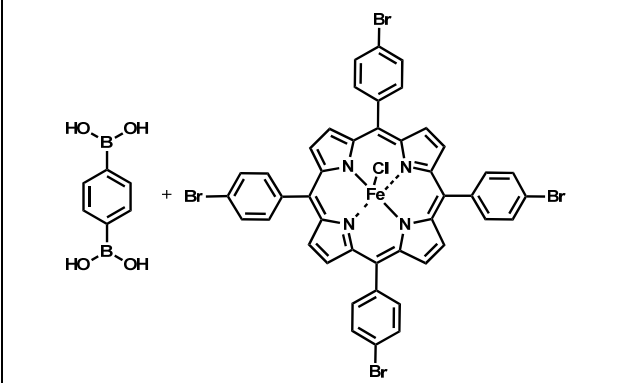
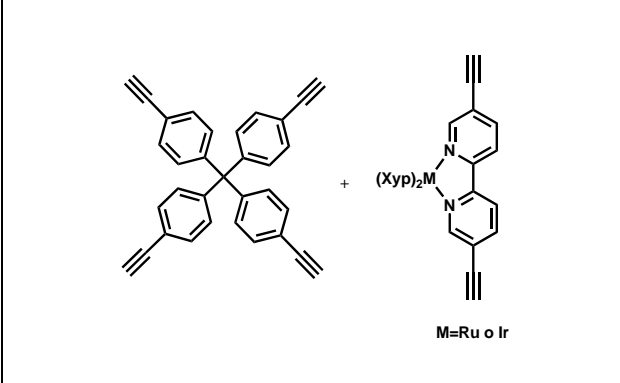
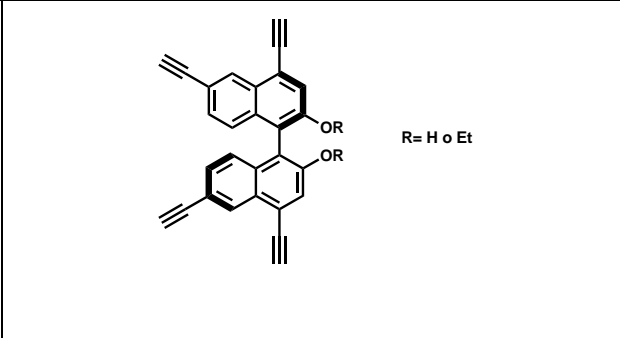
La principal característica de la catálisis heterogénea es que el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases. En la mayoría de los casos, el catalizador heterogéneo es un sólido, mientras que los reactivos son gases o líquidos. La superficie total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción ya que cuanto mayor sea la superficie del catalizador mayor será la velocidad de reacción. Además, la catálisis heterogénea tiene una gran ventaja sobre la homogénea y es que el catalizador se separa fácilmente de los productos por simple filtración además de ser mucho más estable y de degradarse mucho más lentamente que un catalizador homogéneo.

Muchos sistemas de catalizadores solubles no se han comercializado debido a la dificultad de separar el catalizador del producto final de reacción. La eliminación de pequeñas trazas de catalizador en el producto final es esencial, ya que la contaminación por metales está altamente regulada, especialmente por la industria farmacéutica. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos presentan una menor actividad y selectividad que los solubles. Preparar catalizadores que sean regio-enantioselectivos pero al mismo tiempo sean fáciles de separar del medio de reacción y reutilizables, es la razón por la que se necesita preparar nuevos catalizadores heterogeneizados. Estos catalizadores implican la inmovilización de un catalizador soluble selectivo y activo sobre un soporte que resulta heterogéneo en la mezcla de reacción. Esta heterogeneización se puede definir como "la transformación de un catalizador soluble en uno heterogéneo, capaz de estar separado de la mezcla de reacción y, preferiblemente, ser reutilizado para múltiples veces".

Actualmente existen muchos ejemplos de materiales porosos (zeolitas, sílices y carbones activos, etc...) que se emplean en catálisis heterogénea, bien directamente como catalizadores o como soportes de catalizadores.⁴⁷ En la última década, los **MOFs** y algunos polímeros orgánicos porosos han emergido como una nueva alternativa a los anteriores para ser utilizados para catálisis heterogénea.^{48, 49} Tal y como se ha comentado anteriormente la mayoría de polímeros orgánicos porosos son estructuras no ordenadas que presentan una amplia dispersión de tamaños y tipos de poros, lo que dificulta racionalizar el papel del material durante la reacción catalítica, a diferencia de los materiales perfectamente ordenados. Sin embargo, la alta estabilidad estructural y la gran flexibilidad de síntesis de los polímeros orgánicos porosos, especialmente los que presentan regularidades en su estructura, hacen que sean competitivos frente a los **MOFs**, con un mayor ordenamiento y regularidad estructural.

Los primeros polímeros porosos que se emplearon en catálisis heterogénea fueron algunas resinas macroporosas y de tipo gel basadas en poliestireno. Se utilizaron como soportes catalíticos de diferentes metales (Ru, Rh, Pd) para su empleo como catalizadores reciclables efectivos en diversas reacciones como Diels-Alder, metátesis y Suzuki, entre otras.^{50, 51} De acuerdo a la clasificación de polímeros porosos establecida, se han encontrado algunos ejemplos de **PIMs**, **COFs** y **CMFs** utilizados como catalizadores heterogéneos que se recogen a continuación (Tabla I.1).

Tabla I.1: Lista representativa de catalizadores basados en polímeros orgánicos porosos y reacciones en las que se han utilizado.

Catalizador	Monómeros	Reacción catalizada	Ref.
CoP-PIM		-Descomposición de H_2O_2 -Oxidación de ciclohexeno e hidroquinona	49
FeP-CMP		Oxidación de sulfuros	52
Ru-CMP Ir-CMP	 <p>M=Ru o Ir</p>	-Ru e Ir: Reacción de aza-Henry de aminas aromáticas -Ru: α -arilación bromomalonato y oxoaminación de 3-fenilpropanal	53
CCPs	 <p>R= H o Et</p>	Adición de Et_2Zn a aldehídos	54

Bibliografía

1. Chen, N. Y.; Degnan, T. F., Industrial catalytic applications of zeolites. *Chemical Engineering Progress* **1988**, *84*, 32-41.
2. Armor, J. N., Metal-exchanged zeolites as catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22*, 451-456.
3. Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X., Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4606-4655.
4. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715-1724.
5. McKeown, N. B.; Budd, P. M., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 675-683.
6. Farha, O. K.; Bae, Y. S.; Hauser, B. G.; Spokoyny, A. M.; Snurr, R. Q.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T., Chemical reduction of a diimide based porous polymer for selective uptake of carbon dioxide versus methane. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1056-1058.
7. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
8. Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 2221-2295.
9. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
10. Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J., Nanoporous organic polymer networks. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 530-563.
11. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* **2004**, *10*, 230-231.
12. Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Chemistry: Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
13. Davankov, V. A.; Tsyurupa, M. P., Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene-the first representative of a new class of polymer networks. *Reactive Polymers* **1990**, *13*, 27-42.

14. Jiang, J. X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 8574-8578.
15. McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Budd, P. M., Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications* **2002**, 2780-2781.
16. McKeown, N. B.; Hanif, S.; Msayib, K.; Tattershall, C. E.; Budd, P. M., Porphyrin-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications* **2002**, 2782-2783.
17. Budd, P. M.; Elabas, E. S.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Wang, D., Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 456-459.
18. Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8239-8247.
19. Furukawa, H.; Yaghi, O. M., Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8875-8883.
20. El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science* **2007**, *316*, 268-272.
21. Lee, J. Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I., Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chemical Communications* **2006**, 2670-2672.
22. Chinchilla, R.; Nájera, C., The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 874-922.
23. Jiang, J. X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7710-7720.
24. Li, A.; Lu, R. F.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, K. L.; Deng, W. Q., Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage. *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 3330-3333.
25. Dawson, R.; Laybourn, A.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Functionalized conjugated microporous polymers. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809-8816.
26. Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., High surface area conjugated microporous polymers: the importance of reaction solvent choice. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8524-8530.

27. Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A., Microporous networks of high-performance polymers: elastic deformations and gas sorption properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
28. Schmidt, J.; Weber, J.; Epping, J. D.; Antonietti, M.; Thomas, A., Microporous conjugated poly(thienylene arylene) networks. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 702-705.
29. Weber, J.; Thomas, A., Toward stable interfaces in conjugated polymers: Microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6334-6335.
30. Schmidt, J.; Werner, M.; Thomas, A., Conjugated microporous polymer networks via Yamamoto polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426-4429.
31. Ben, T.; Ren, H.; Shengqian, M.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G., Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48*, 9457-9460.
32. Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H. C., Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3723-3725.
33. Rao, K. V.; Haldar, R.; Kulkarni, C.; Maji, T. K.; George, S. J., Perylene based porous polyimides: Tunable, high surface area with tetrahedral and pyramidal monomers. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 969-971.
34. Yuan, Y.; Sun, F.; Ren, H.; Jing, X.; Wang, W.; Ma, H.; Zhao, H.; Zhu, G., Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 13498-13502.
35. Pandey, P.; Katsoulidis, A. P.; Eryazici, I.; Wu, Y.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T., Imine-linked microporous polymer organic frameworks. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4974-4979.
36. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4570-4571.
37. Ritter, N.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Weber, J., Intrinsically microporous poly(imide)s: Structure-porosity relationship studied by gas sorption and X-ray scattering. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2025-2033.
38. Roque-Malherbe, R. M. A., Surface area and porosity characterization of porous polymers. In *Porous Polymers*, Willey, Ed. **2011**; pp 175-205.
39. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
40. Horvath, G.; Kawazoe, K., Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1983**, *16*, 470-475.

41. Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Antonietti, M., SAXS analysis of mesoporous model materials: A validation of data evaluation techniques to characterize pore size, shape, surface area, and curvature of the interface. *Progress in Colloid and Polymer Science* **2005**, *130*, 105-113.
42. Yampolskii, Y. P., Methods for investigation of the free volume in polymers. *Russian Chemical Reviews* **2007**, *76*, 59-78.
43. Urban, C.; McCord, E. F.; Webster, O. W.; Abrams, L.; Long, H. W.; Gaede, H.; Tang, P.; Pines, A., ¹²⁹Xe NMR studies of hyper-cross-linked polyarylcabinols: rigid versus flexible structures. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 1325-1332.
44. Tsakiroglou, C. D.; Payatakes, A. C., A new simulator of mercury porosimetry for the characterization of porous materials. *Journal of Colloid And Interface Science* **1990**, *137*, 315-339.
45. Egger, C. C.; Du Fresne, C.; Raman, V. I.; Schädler, V.; Frechen, T.; Roth, S. V.; Müller-Buschbaum, P., Characterization of highly porous polymeric materials with pore diameters larger than 100 nm by mercury porosimetry and x-ray scattering methods. *Langmuir* **2008**, *24*, 5877-5887.
46. De Stefano, L.; Rotiroti, L.; De Tommasi, E.; Rea, I.; Rendina, I.; Canciello, M.; Maglio, G.; Palumbo, R., Hybrid polymer-porous silicon photonic crystals for optical sensing. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*.
47. Davis, M. E., New vistas in zeolite and molecular sieve catalysis. *Accounts of Chemical Research* **1993**, *26*, 111-115.
48. Liu, B.; Jie, S.; Li, B., Metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Progress in Chemistry* **2013**, *25*, 36-45.
49. MacKintosh, H. J.; Budd, P. M.; McKeown, N. B., Catalysis by microporous phthalocyanine and porphyrin network polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 573-578.
50. McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M., Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3275-3300.
51. Sherrington, D. C., Polymer-supported reagents, catalysts, and sorbents: evolution and exploitation - A personalized view. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2364-2377.
52. Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D., CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9138-9143.
53. Xie, Z.; Wang, C.; DeKrafft, K. E.; Lin, W., Highly stable and porous cross-linked polymers for efficient photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2056-2059.
54. Ma, L.; Wanderley, M. M.; Lin, W., Highly porous cross-linked polymers for catalytic asymmetric diethylzinc addition to aldehydes. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 691-697.

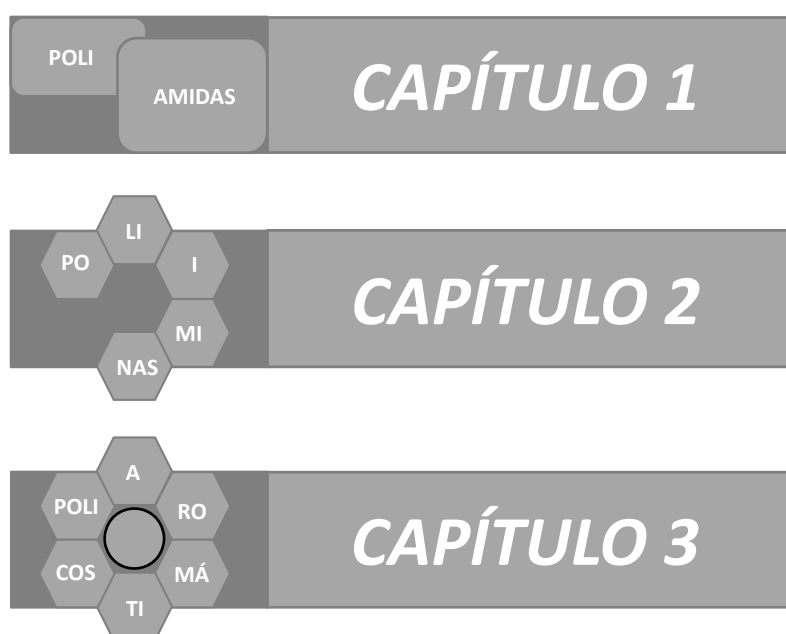
Objetivos

El **objetivo general** de este trabajo es la síntesis y caracterización de **Polímeros Orgánicos Porosos** para ser aplicados directamente como catalizadores o como soportes para conseguir catalizadores orgánicos u organometálicos heterogeneizados.

Para desarrollar este objetivo se han seleccionado tres familias de polímeros muy poco exploradas hasta el momento que presentan diferentes características estructurales: **poliamidas, poliiminas y poliaromáticos**.

Las dos primeras familias, **poliamidas y poliiminas**, se han seleccionado debido a la posibilidad que ofrecen tanto los grupos amida como los imina para coordinarse a centros metálicos. La familia de polímeros porosos **poliaromáticos** se ha seleccionado por la facilidad y versatilidad de post-funcionalización de los anillos aromáticos, con grupos funcionales útiles en catálisis heterogénea (grupos ácido/base) o bien por la posibilidad de heterogeneizar sobre su superficie ligandos orgánicos y sus correspondientes complejos organometálicos.

Así, cada capítulo de la tesis recoge el diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales catalíticos y su evaluación como catalizadores en diferentes reacciones modelo en comparación con sus correspondientes catalizadores solubles, poniendo especial atención en su reciclabilidad y en las similitudes y diferencias con respecto a los catalizadores solubles que operan en fase homogénea.



Técnicas instrumentales

Para la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo se emplearon las siguientes técnicas instrumentales:

- Los **análisis elementales (AE)** se llevaron a cabo calentando una pequeña cantidad de muestra (2-4 mg) previamente pulverizada y convenientemente seca, a 900 °C durante tres minutos en corriente de oxígeno, empleando un analizador *Carlo-Erba EA1108*. Las muestras sólidas también fueron analizadas mediante **espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)** en un detector acoplado a un SEM (microscopio electrónico de barrido) *Philips XL30 ESEM*.
- Para realizar las medidas de **infrarrojo (FTIR)** se prepararon pastillas de KBr y a continuación se registraron los espectros a temperatura ambiente en un espectrómetro *Perkin-Elmer RX1* operando con Transformada de Fourier en términos de absorción (cm^{-1}).
- Los contenidos de metal de los catalizadores fueron analizados por **espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)** en un *Perkin-Elmer Optima 2100 DV*. Para llevar a cabo este análisis se tuvieron que disgregar previamente 10 mg de cada sólido. La disgregación se realizó con varios ácidos, HF al 40%, HNO_3 al 60% y HCl al 36%, en botes de polipropileno a 200 °C durante varios días (4-7). Finalmente, las soluciones se enrasaron con agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 10 ml.
- Los **espectros de ultravioleta-visible, UV-Vis**, de los sólidos se registraron en un *Shimadzu UV- 2401PC* en un intervalo de longitudes de onda de 200-800 nm. Las medidas se realizaron con las muestras en polvo.
- Todos los espectros de **resonancia magnética nuclear (RMN) en disolución** se registraron en un espectrómetro de RMN *Varian XL* a 300 MHz para ^1H -RMN y 75 MHz para ^{13}C -RMN, empleando como disolventes cloroformo o dimetilsulfóxido deuterado. Para realizar estas medidas se disolvieron 20-30 mg de cada producto (soluble) en 0,7 ml del disolvente correspondiente.

- Los espectros de **^{13}C -RMN de sólidos** se realizaron en un equipo *Bruker AV-400-WB* a una frecuencia de 100 MHz empleando una sonda de triple canal de 4mm con rotores de ZrO y tapón de Kel-F a temperatura ambiente. La velocidad de giro fue de 10 KHz y la secuencia de pulso empleada fue polarización cruzada (CP-MAS) con un tiempo de contacto de 3,5 ms y un tiempo de relajación de 4 s. El número de scans acumulados para el espectro de ^{13}C CP-MAS fue de 1024. Las muestras fueron empleadas en estado sólido.
- Los **espectros de masas** se realizaron en un cromatógrafo de líquidos *HP 1100* (Agilent Technologies) acoplado a un espectrómetro de masas con analizador tipo cuadrupolo. Las fuentes de ionización empleadas fueron electrospray (ES) e ionización química a presión atmosférica por efecto de corona (APCI). Para las medidas de ES la fase móvil empleada fue 50% H₂O y 0,5% de ácido acético y para las medidas de APCI, 100% metanol.
- Los puntos de fusión se midieron en un **calorímetro diferencial de barrido (DSC)** *TA-Q2000* conectado directamente a un ordenador, con 3-5 mg de cada muestra encapsulada en portamuestra de aluminio. El registro de los experimentos se llevó a cabo bajo flujo de nitrógeno de 50 mlmin⁻¹ a una velocidad de calentamiento de 20 °Cmin⁻¹.
- Los **análisis termogravimétricos (TGA)**, se realizaron en una termobalanza *TA-Q500* conectada directamente a un ordenador. Las medidas fueron realizadas con 3-6 mg de muestra a una velocidad de calentamiento constante de 10 °Cmin⁻¹ en un intervalo de 40-850 °C bajo atmósfera de nitrógeno o de aire con un flujo de 60 mlmin⁻¹.
- Los difractogramas de **rayos X a altos ángulos (WAXS)** se registraron en un *Bruker D8 Advance* con un detector Vantec y una radiación de Cu K_α ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$) en una región de $5^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ con una velocidad de acumulación de 0,5 s/paso.
- Las imágenes de microscopía se registraron en un **microscopio electrónico de barrido (SEM)** *Hitachi SU-8000* operando a 0,5Kv. Las muestras fueron dispersadas en un adhesivo de doble cara y posteriormente metalizadas.

- Las **propiedades porosas** de los polímeros se determinaron mediante medidas de isotermas de adsorción de nitrógeno en un analizador *Micromeritic, ASAP 2020 MICROPORE DRY* usando la técnica BET para calcular la superficie específica y el método BJH para los valores promedios del diámetro y volumen de poro.
- Las reacciones asistidas por **microondas, MW**, se realizaron en un *Discover CEM* con una sola cavidad. Las reacciones se realizaron bajo condiciones de temperatura permanente y de control de presión en tubos de Pyrex.
- Las reacciones realizadas para los estudios de catálisis se monotorizaron por **cromatografía de gases**, empleando dos cromatógrafos de gases-masas, *HP5890 II GC-MS* y un *Konik HRGC 4000B GC-MS*. La columna empleada fue de (95%)-dimetil-(5%)-difenilpolisiloxano (Teknokroma TRB-5MS) con una longitud de 30 metros y empleando como gas portador hidrógeno a 20 psi.
- Los excesos enantioméricos se determinaron con un **cromatógrafo de líquidos**, *HPLC Agilent 1200*, usando varias columnas quirales, OD, OD-H y AD-H. Las fases móviles empleadas fueron mezclas de hexano/isopropanol en todos los casos.
- Los **cálculos teóricos** de la disposición espacial de los materiales se simularon mediante mecánica molecular empleando el programa Molecular Studio 6.1.

POLI

AMIDAS

CAPÍTULO 1

1.1. Antecedentes

1.2. Resultados y discusión

1.3. Parte experimental

1.4. Conclusiones

Bibliografía

1.1. Antecedentes

Weber y col. prepararon la primera poliamida microporosa (**PA1**, Figura 1.1)¹ en el año 2007, empleando monómeros bifuncionales derivados del 9,9'-espirobifluoreno (diamina y diácido carboxílico), obteniendo un área superficial de $156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

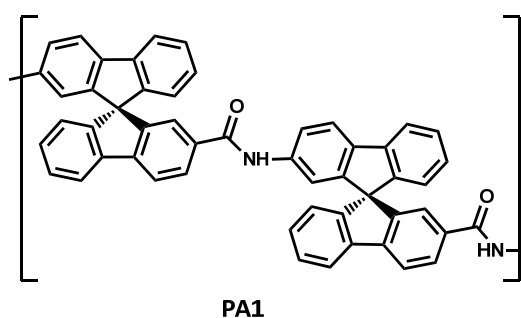


Figura 1.1: Representación esquemática de la primera poliamida porosa (**PA1**).

Poco después emplearon monómeros tetrafuncionales, también derivados del 9,9'-espirobifluoreno como el representado en la Figura 1.2, que condujo a estructuras porosas tridimensionales.²

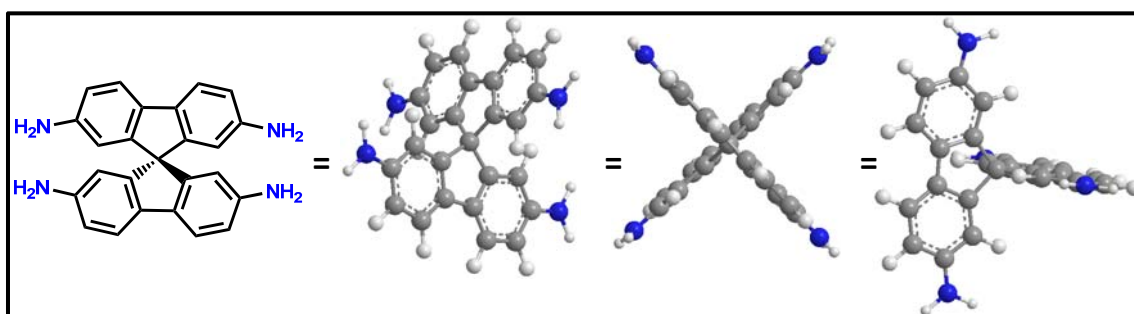


Figura 1.2: Monómero tetrafuncional empleado en la síntesis de poliamidas porosas.

La combinación de este monómero con ácido tereftálico dio lugar a la poliamida **PA2** (Figura 1.3) que resultó ser un material macroporoso ($S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).² Este resultado se atribuyó a la flexibilidad del enlace amida que dificulta la formación de micro o mesoporos.

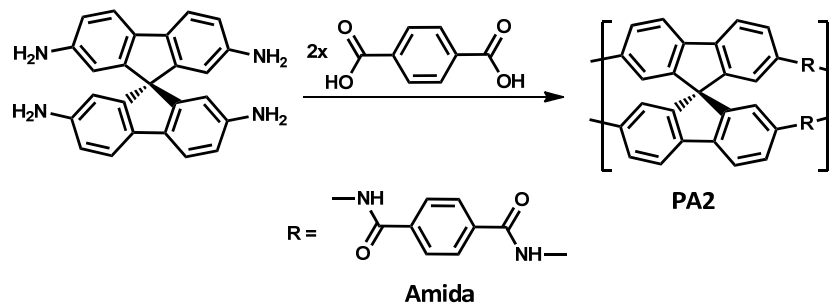


Figura 1.3: Representación esquemática de la poliamida porosa (**PA2**).

Así, en vista de los escasos antecedentes y teniendo en cuenta que no había descritas poliamidas bidimensionales porosas se decidió abordar su preparación utilizando un monómero de geometría trigonal (ácido trimésico o cloruro de trimesoilo) plana que se combinó con diaminas de diferente longitud y simetría.

1.2. Resultados y discusión

Para la preparación de las poliamidas de este capítulo se usaron monómeros comerciales de tipo tricloruro de ácido o triácido carboxílico, que presentaban un eje de simetría C_{3v} y diaminas de diferente estructura. Todos los monómeros están representados en la Figura 1.4.

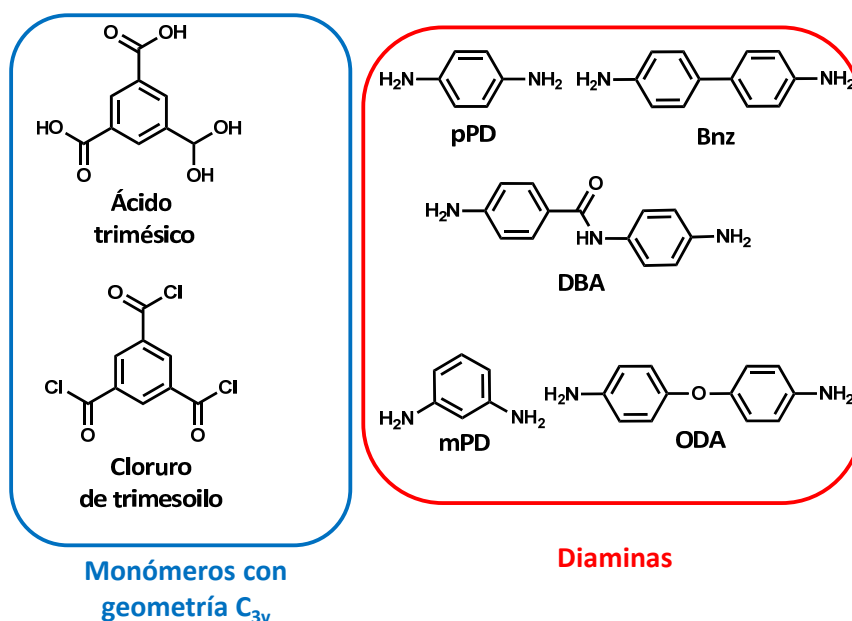


Figura 1.4: Estructura de los monómeros empleados para las síntesis de las PAs.

1.2.1. Síntesis y caracterización de poliamidas (PAs)

El método de síntesis más habitual para la obtención de poliamidas lineales es la policondensación en disolución, que se caracteriza porque tiene lugar en fase homogénea a partir de diácidos carboxílicos o dicloruros de ácido y diaminas (Figura 1.5). La reacción consiste en la adición nucleófila del nitrógeno de la amina al centro de baja densidad electrónica del carbono carbonílico, con posterior eliminación de una molécula de bajo peso molecular.

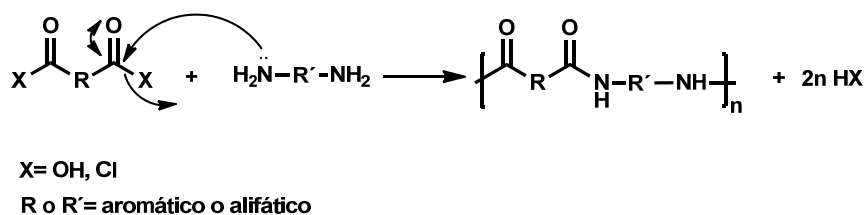


Figura 1.5: Esquema general de la reacción de poliamidación.

Para llevar a cabo esta reacción existen dos procedimientos ampliamente utilizados:

a) Polimerización a alta temperatura (≥ 100 °C): este método denominado de *Yamazaki-Higashi*,³⁻⁵ utiliza ácidos carboxílicos y aminas en presencia de un agente condensante que activa la reacción de policondensación y temperaturas entre 100-120 °C para acelerar la velocidad de reacción. Los reactivos empleados por Yamazaki en este tipo de policondensación son el trifenilfosfito (TPP) que actúa como agente condensante, la piridina que actúa como base, disolventes apróticos polares como DMF (N,N-dimetilformamida), NMP (N-metilpirrolidona), o DMAc (N,N-dimetilacetamida), y en ocasiones sales metálicas como LiCl o CaCl₂ que favorecen la solubilidad de las cadenas del polímero en crecimiento.

b) Polimerización a baja temperatura (\leq temperatura ambiente):⁶ en este caso se emplean cloruros de ácido y aminas como reactivos. A diferencia del tipo de policondensación anterior, la formación de un enlace amida por reacción entre un cloruro de ácido y una amina es muy rápida, por ello, para conseguir una polimerización controlada es necesario utilizar bajas temperaturas y que pueda así crecer adecuadamente el polímero. Es un método mucho más rápido y sencillo, ya que no es necesario el aporte de energía ni la utilización de agentes externos para que tenga lugar la reacción, pero en ocasiones se ve imposibilitado por la inestabilidad de algunos cloruros de ácido y la baja reproducibilidad de las reacciones.

Ambos procedimientos fueron empleados en la síntesis de las poliamidas porosas de este trabajo.

a) Polimerización a alta temperatura

Con el fin de comprobar si las condiciones de *Yamazaki-Higashi* eran adecuadas para realizar la preparación de las poliamidas, se sintetizó inicialmente el compuesto modelo representado en la Figura 1.6.

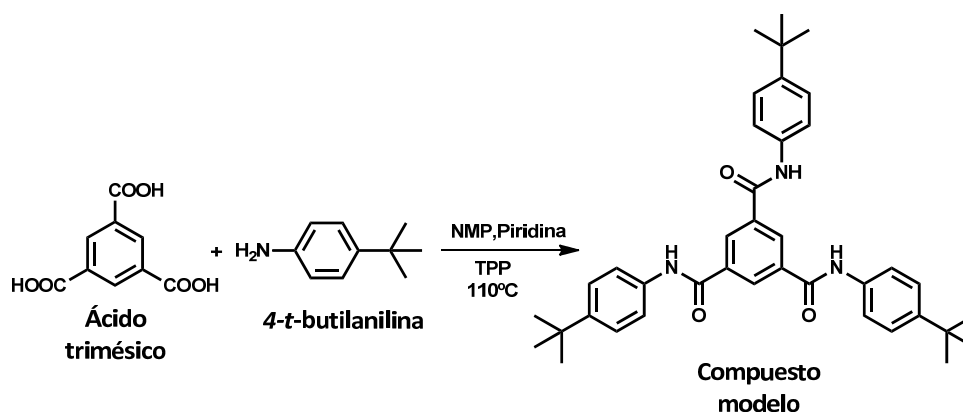


Figura 1.6: Síntesis de N,N',N''-tris(4-(*t*-butil)fenil)benceno-1,3,5-tricarboxamida (compuesto modelo).

Un equivalente del ácido trimésico se hizo reaccionar con tres equivalentes de 4-*t*-butilanilina en *N*-metilpirrolidona anhidra, empleando TPP en presencia de piridina, y calentando toda la mezcla de reacción durante 3,5 horas a 110 °C. Se observó por ¹H-RMN (Figura 1.7) y FTIR (Figura 1.8) que el compuesto modelo deseado se había formado con alto rendimiento y con alto grado de pureza, sin necesidad de su posterior purificación, lo que confirmó que los tres ácidos carboxílicos habían reaccionado adecuadamente con las aminas aromáticas correspondientes empleando las condiciones habituales de condensación de Yamazaki-Higashi.

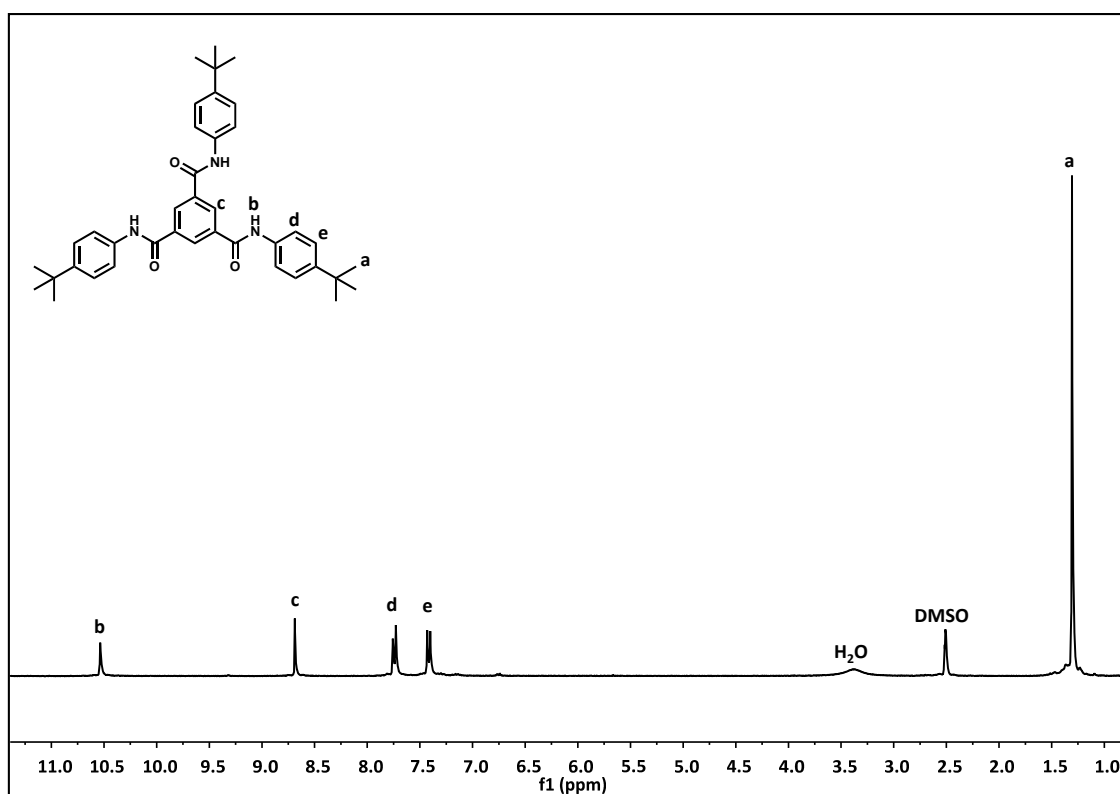


Figura 1.7: Espectro de ¹H-RMN de *N,N',N''*-tris(4-(*t*-butil)fenil)benceno-1,3,5-tricarboxamida.

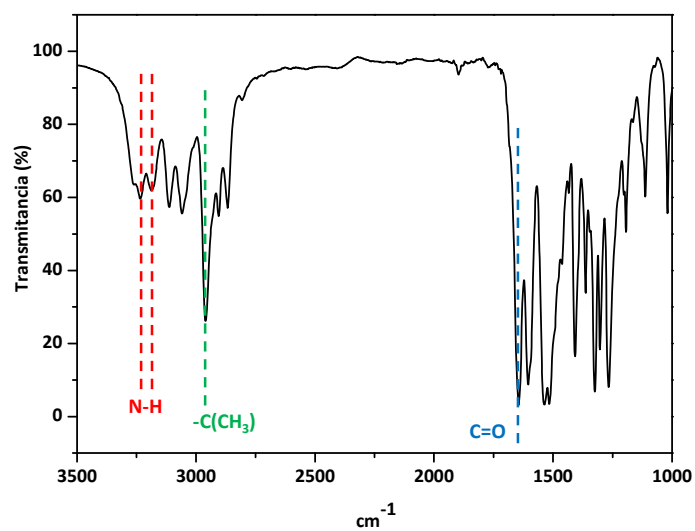


Figura 1.8: Espectro de FTIR de *N,N',N''*-tris(4-(*t*-butil)fenil)benceno-1,3,5-tricarboxamida.

A la vista del buen resultado obtenido, se abordó la síntesis de las **PAs** recogidas en la Figura 1.9, empleando en todos los casos 1 equivalente de ácido trimésico, y 1,5 equivalentes de la diamina correspondiente, utilizando las mismas condiciones que en la síntesis del compuesto modelo.

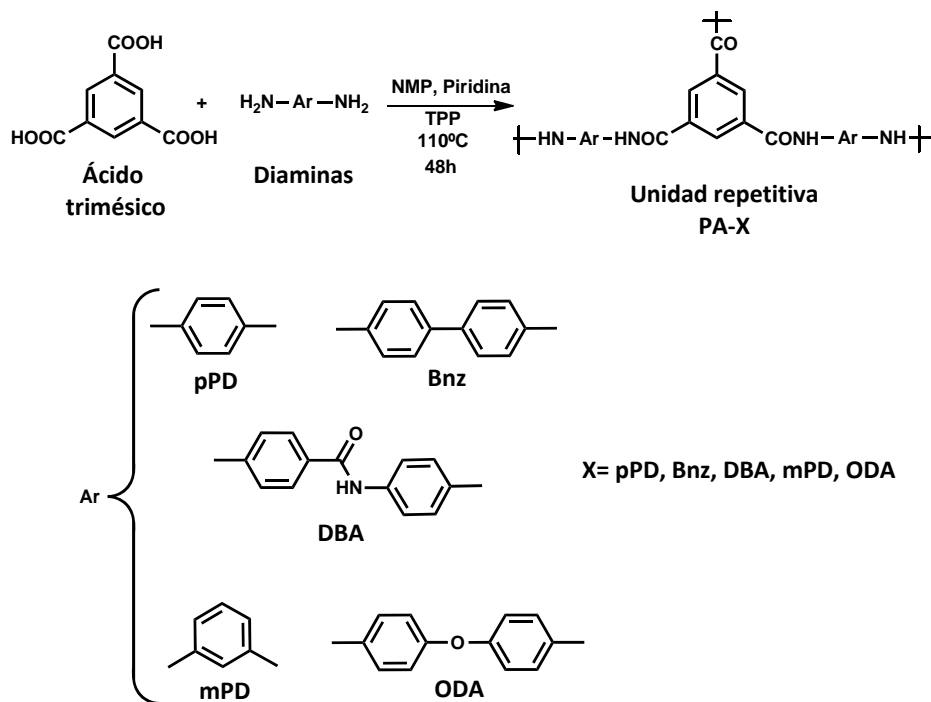


Figura 1.9: Esquema sintético de las **PAs**.

Se escogieron diaminas con diferente estructura y geometría, con el fin de estudiar su influencia en las propiedades de los materiales, especialmente su porosidad. Se usaron diaminas rígidas en posición *para* o *meta* como la *para*-fenilendiamina (pPD) y la *meta*-fenilendiamina (mPD), una de mayor longitud como la bencidina (Bnz) y flexibles como la (4,4'-diaminobenzanilida) DBA y la *para*-oxidianilina (ODA). Los rendimientos obtenidos para las **PAs** derivadas de las diaminas más largas (Bnz, DBA y ODA) fueron menores que para las derivadas del pPD y de la mPD. Todas las poliamidas preparadas fueron sólidos completamente insolubles en todo tipo de disolventes, propiedad típica de polímeros entrecruzados, lo que dificultó enormemente su caracterización.

En primer lugar, se confirmó por FTIR que todos los polímeros sintetizados presentaban enlaces amida, observándose en todos los espectros las bandas típicas de estos grupos funcionales: una banda intensa a 1690 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace C=O, y bandas de intensidad media entre 3140 y 3320 cm^{-1} asociadas al enlace N-H. A modo de ejemplo, en la Figura 1.10 se muestran los espectros de FTIR de las poliamidas **PA-pPD**, **PA-mPD** y **PA-ODA**.

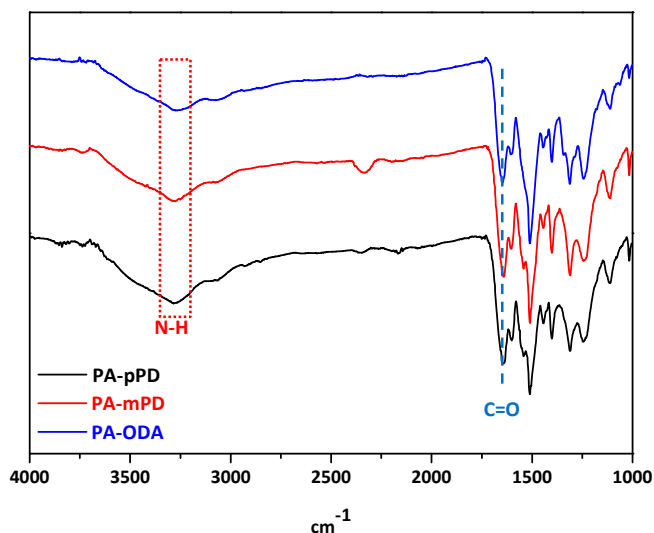


Figura 1.10: Espectros de FTIR de las poliamidas **PA-pPD**, **PA-mPD** y **PA-ODA**.

Las difractogramas a altos ángulos nos indicaron que se trataba de materiales amorfos, no consiguiéndose en ningún caso una estructura ordenada del material. A modo de ejemplo, en la Figura 1.11 se muestran los difractogramas de las poliamidas **PA-pPD**, **PA-mPD** y **PA-ODA**.

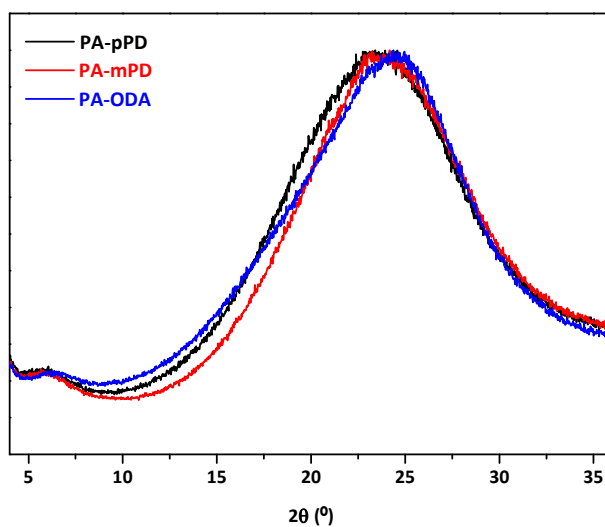


Figura 1.11: Difractogramas (WAXS) de las poliamidas **PA-pPD**, **PA-mPD** y **PA-ODA**.

Mediante TGA se comprobó que todas las **PAs** presentaban una elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición superiores a 450 °C (Figura 1.12). Todas las medidas se realizaron desde temperatura ambiente hasta 850 °C, bajo atmósfera de nitrógeno o de aire, a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min.

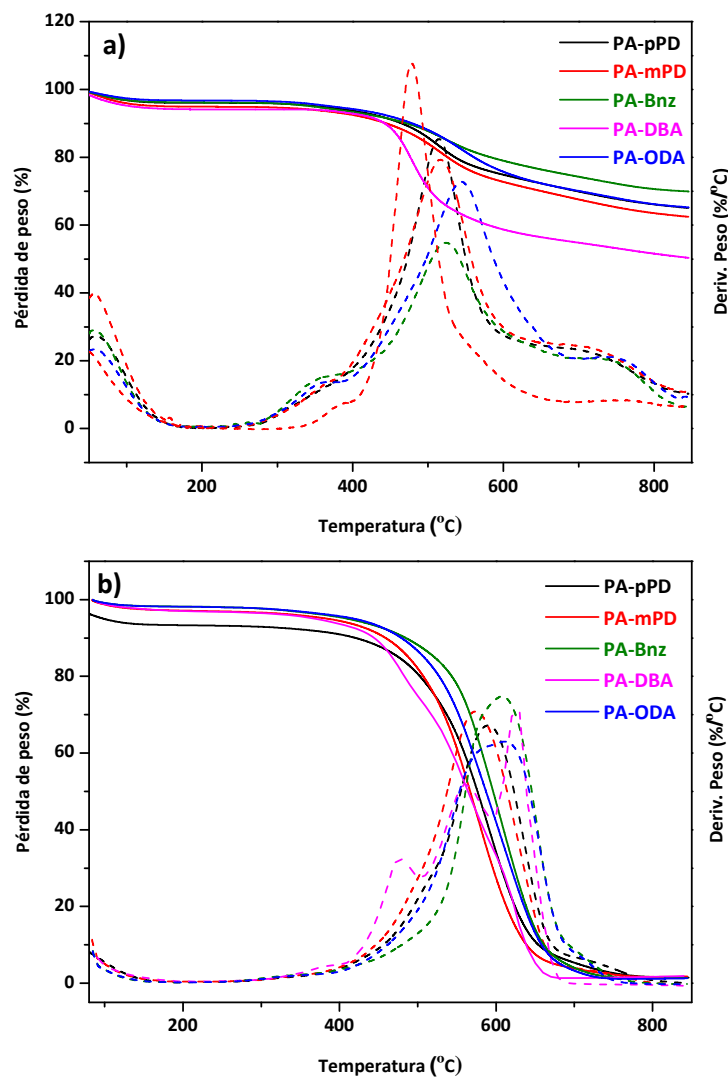


Figura 1.12: Termogramas de las **PAs** bajo atmósfera de nitrógeno (a) y aire (b).

La poliamida **PA-DBA** mostró un comportamiento diferente comparado a las demás **PAs** preparadas. Bajo atmósfera de N_2 presentó un menor residuo carbonado y bajo atmósfera de aire su degradación tuvo lugar en varias etapas. Estos resultados, sumados a que el rendimiento de la reacción para esta poliamida resultó ser el menor, nos indicaron este polímero no había crecido adecuadamente debido a la menor reactividad de la diamina DBA.

Por DSC no se observó ninguna temperatura de transición vítrea en el intervalo de temperaturas evaluado, entre 50 y 450 °C, indicando un alto grado de entrecruzamiento.

Se determinaron la superficie específica y las características de porosidad a través del análisis de sus medidas de adsorción de nitrógeno. En la Tabla 1.1 se recogen los resultados de área superficial obtenidos mediante la aproximación BET y el diámetro promedio y volumen de poro determinados por el método BJH:

Tabla 1.1: Resultados de los análisis de adsorción de nitrógeno de las PAs.

Muestras	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
PA-pPD	0,12	69	0,0003
PA-mPD	6,15	16	0,0240
PA-Bnz	0,19	37	0,0008
PA-DBA	0,55	48	0,0027
PA-ODA	0,26	28	0,0629

Todas las poliamidas sintetizadas presentaron superficies menores de $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volúmenes de poro muy pequeños y en todos los casos la distribución de tamaños de poro fue muy amplia (10-1000 nm), lo que nos hizo pensar que no se habían obtenido materiales porosos, sino de tipo hiperramificado.

Este resultado podría atribuirse a que la concentración de los reactivos en el medio de reacción fue demasiado elevada, ya que la formación simultánea de varios centros activos dificulta el crecimiento del polímero. Como ya habían observado Wang y col. los procesos de polimerización para obtener este tipo de materiales no son elementales, y pueden formarse en el medio de reacción, oligómeros, geles y redes hiperramificadas.⁷ Por ello en algunas ocasiones se han ensayado reacciones de polimerización empleando concentraciones muy bajas de monómeros (alta dilución), de modo que los intermedios ramificados o ligeramente reticulados tengan tiempo de ajustar sus conformaciones y facilitar la correcta reticulación del material.

Se ensayaron diferentes condiciones de polimerización para evaluar la influencia de la concentración en la síntesis de la poliamida **PA-pPD**, tomada como modelo, que se resume en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Resultados del estudio de concentración para la síntesis de **PA-pPD**.

Concentración (molL ⁻¹) ^[a]	t (min) ^[b]	Rendimiento (%)
0,30	12	73
0,15	30	60
0,075	105	63

[a] Concentración de monómeros; [b] Tiempo que tarda en formarse el sólido insoluble.

Los valores de S_{BET} , diámetro y volumen de poros obtenidos para estos tres materiales (Tabla 1.3) confirmaron que la dilución de la reacción no afectaba significativamente a las características de porosidad de la poliamida, no obteniéndose tampoco en estos casos polímeros porosos.

Tabla 1.3: Resultados de los análisis de adsorción de nitrógeno.

Muestras	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
PA-pPD-0,30M	0,12	49	0,0001
PA-pPD-0,15M	0,94	32	0,0036
PA-pPD-0,075M	0,81	45	0,0049

Tras estos resultados se decidió comprobar si el método de condensación era el factor determinante a la hora de obtener poliamidas porosas. Para ello se utilizó el método de polimerización a baja temperatura.

b) Polimerización a baja temperatura

Esta vía de síntesis se llevó a cabo únicamente para la preparación de la poliamida **PA-pPD**, haciendo reaccionar un equivalente de cloruro de trimesoilo y 1,5 equivalentes de la diamina pPD (Figura 1.13), empleando baja temperatura (0 °C) y NMP anhidra como disolvente.

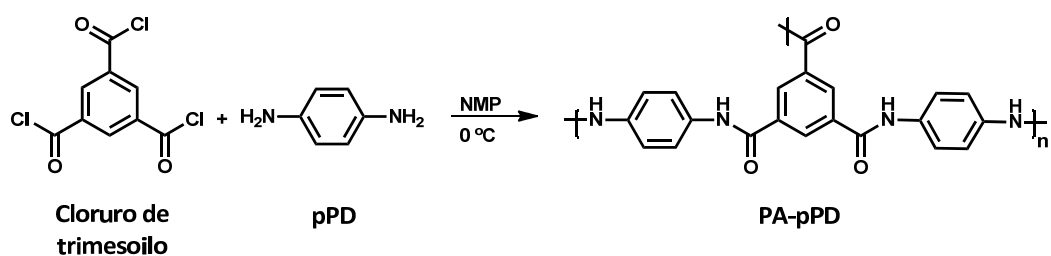


Figura 1.13: Esquema sintético de **PA-pPD** por policondensación a baja temperatura.

La **PA-pPD** preparada siguiendo este método presentaba esencialmente las mismas características que las sintetizadas mediante el método de Yamazaki-Higashi y mediante las medidas de adsorción de nitrógeno se obtuvo una superficie específica muy baja, de $0,72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0,0027 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

A la vista de estos resultados, se pudo confirmar que la preparación de poliamidas porosas a partir de los monómeros elegidos no es posible, con los métodos y las condiciones de síntesis empleadas.

Con el estudio realizado en este capítulo concluimos inicialmente que la obtención de poliamidas con porosidad intrínseca es muy difícil de conseguir. La flexibilidad que aportan los enlaces amida a la estructura final del polímero podría ser la razón más probable que impidiera que estos materiales puedan exhibir porosidad. Las amidas tienen capacidad de adoptar dos conformaciones diferentes, *cis* y *trans*. La forma *trans* es la más estable y probable, y es la conformación que proporciona a las poliamidas orden y cristalinidad. Pero, lamentablemente, siempre existen unos pocos enlaces amida en la conformación *cis* que impiden el correcto crecimiento del polímero.

En el transcurso de la escritura de esta tesis, Qian y col. publicaron poliamidas con superficies específicas similares a las de Weber, de $47\text{-}70\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cuando se realiza adsorción con nitrógeno. Sin embargo, cuando los estudios de adsorción se realizaron con CO_2 , que puede acceder a los poros más pequeños, se observó que las poliamidas eran ultramicroporosas, con áreas superficiales entre $105\text{ y }854\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.⁸ Este último trabajo nos hizo cuestionar la porosidad de nuestros materiales.

Para confirmar si teníamos materiales ultramicroporosos o por el contrario carecían de porosidad se realizó medidas de adsorción-desorción de CO_2 del polímero con mayor superficie específica, **PA-pPD**.

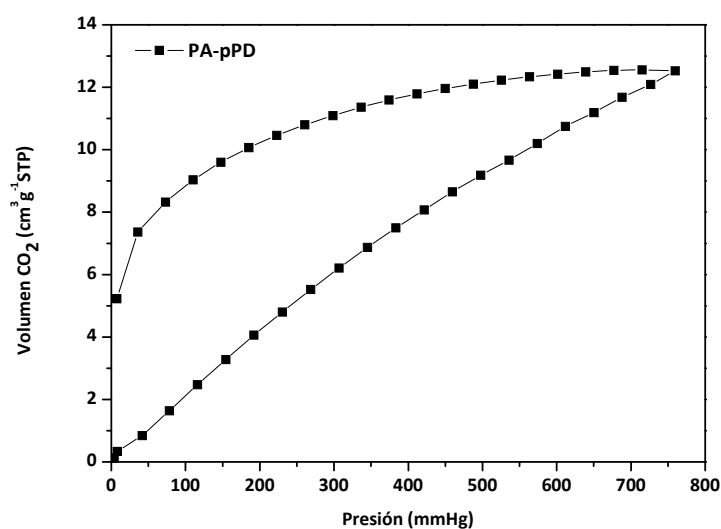


Figura 1.14: Isotermas de adsorción-desorción de CO_2 .

Como se puede observar en la Figura 1.14, esta poliamida apenas adsorbe CO_2 , por lo que pudimos concluir que se trata de un polímero hiperramificado. Los rendimientos tan bajos obtenidos, tanto utilizando las condiciones de Yamazaki como con cloruros de ácido, son los que explican que no se hayan obtenido materiales porosos. Estos valores indican que los productos formados son de bajo peso molecular y que no se han incorporado en la red polimérica, por lo que tenemos muchas ramificaciones y un porcentaje muy bajo de ciclos cerrados, lo que justifica que no tengamos porosidad.

1.3. Parte experimental

1.3.1. Reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

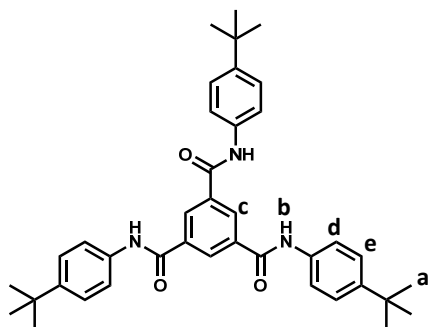
La piridina anhidra ($\geq 99,8\%$), la 4-*terc*-butilanilina ($\geq 99,0\%$), el ácido trimésico (95%), el cloruro de trimesoilo (98%) y la N-metilpirrolidona anhidra (NMP) se emplearon sin purificación previa.

El trifenilfosfito, TPP ($\geq 97\%$), se destiló dos veces a presión reducida (0,2 mbar, T=165-170 °C) sobre CaH₂, y se conservó bajo atmósfera inerte resguardado de la luz.

Las diaminas empleadas para la preparación de los polímeros fueron previamente purificadas para su utilización: la *para*-fenilendiamina (pPD, $\geq 99,0\%$), la *meta*-fenilendiamina (mPD, $\geq 99,0\%$), la bencidina (Bnz, $\geq 98,0\%$), la 4,4'-diaminobenzanilida (DBA, $\geq 98,5\%$), la *para*-oxidianilina (ODA, $\geq 99,0$) se sublimaron a presión reducida evitando su fusión; P_{fusión}: 145 ± 2 °C, 63 ± 1 °C, 120 ± 2 °C, 205 ± 2 °C y 190 ± 2 °C, respectivamente.

1.3.2. Síntesis del compuesto modelo

N,N',N''-tris(4-(*t*-butil)fenil)benceno-1,3,5-tricarboxamida: En un matraz de tres



bocas provisto de una barra agitadora, refrigerante, baño de silicona y bajo atmósfera de nitrógeno, se añade ácido trimésico (1 g, 4,76 mmol), 4-*t*-butilanilina (2,3 ml, 14,27 mmol) y 15 ml de N-metilpirrolidona anhidra. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta

total disolución de los reactivos. A continuación, se añade piridina anhidra (1,3 ml, 15,70 mmol) y se agita durante 30 minutos. Finalmente se adiciona trifenilfosfito gota a gota (4,10 ml, 15,70 mmol) y se calienta a 110 °C durante 3,5 horas. A continuación, se deja que alcance temperatura ambiente y se vierte sobre 400 ml de agua destilada. Se forma un precipitado de color blanco que se filtra y se lava 2 veces con una mezcla de agua/etanol 1:1 (400 ml). El sólido blanco se seca a vacío toda la noche. Se obtienen 2,7 g de producto (95% de rendimiento).

- $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 10,54 (s, 3H, H_b), 8,69 (s, 3H, H_c), 7,74 (d, 6H, H_d), 7,42 (d, 6H, H_e), 1,31 (s, 27H, H_a).
- FTIR (cm^{-1}): 1645 (-C=O), 2961 (-C(CH $_3$)), 3185 y 3233(-N-H-).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3$: C 77,58, H 7,51, N 6,96%.
Obtenido: C 77,29, H 7,80, N 7,05%.

1.3.3. Síntesis de polímeros

a) PAs vía Yamazaki-Higashi: en un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, refrigerante y atmósfera de nitrógeno, se añade ácido trimésico (1 g, 4,81 mmol), la diamina correspondiente (7,21 mmol) y 15 ml de N-metilpirrolidona anhidra. La disolución se agita a temperatura ambiente 20 minutos y a continuación se añade piridina anhidra (1,3 ml, 15,85 mmol). La mezcla de reacción se agita 30 minutos y se adiciona TPP gota a gota (4,15 ml, 15,85 mmol). Se calienta a 110 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se vierte sobre 500 ml de agua. El sólido obtenido se lava varias veces con una mezcla de agua/etanol 1:1 (500 ml) caliente, se filtra y se seca a vacío a 150 °C toda la noche. Se obtiene un sólido insoluble de color marrón (60-75% de rendimiento, dependiendo de la diamina utilizada).

b) PAs a baja temperatura: en un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, y atmósfera de nitrógeno, se añade la diamina correspondiente (5,65 mmol) y 6 ml de NMP anhidra. La mezcla se enfría a 0 °C y se le añade gota a gota una disolución de cloruro de trimesoilo (1,00 g, 3,77 mmol) en 1,5 ml de N-metilpirrolidona anhidra. Se agita a baja temperatura 1 hora, a continuación se deja que alcance temperatura ambiente y se agita 48 horas más. Después de este tiempo, se vierte sobre 500 ml de agua destilada, se filtra el sólido y se lava varias veces con una mezcla de agua/etanol 1:1 (500 ml) caliente. Se filtra y se seca a vacío a 150 °C toda la noche. Se obtiene un sólido insoluble de color marrón (60-65% de rendimiento).

1.4. Conclusiones

- × Se han preparado poliamidas con baja porosidad intrínseca, independientemente del método de síntesis usado.

- × Las poliamidas sintetizadas son polímeros hiperramificados. Los bajos rendimientos obtenidos para estos polímeros indican que en el medio de reacción se han formado muchos oligómeros de bajo peso molecular que no se han incorporado al retículo polimérico, por lo que tenemos un porcentaje bajísimo de ciclos cerrados, lo que justifica la falta de porosidad.

Bibliografía

1. Weber, J.; Su, Q.; Antonietti, M.; Thomas, A., Exploring polymers of intrinsic microporosity - Microporous, soluble polyamide and polyimide. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1871-1876.
2. Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A., Microporous networks of high-performance polymers: elastic deformations and gas sorption properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
3. Yamazaki, N.; Higashi, F., Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines-VII. Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of diphenyl and triphenyl phosphites in the presence of tertiary amines. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1323-1326.
4. Yamazaki, N.; Higashi, F., Studies on reactions of N-phosphonium salts of pyridines-VIII. Preparation of polyamides by means of diphenyl phosphite in pyridine. *Journal of Polymer Science-Part B: Polymer Letters* **1974**, *12*, 185-191.
5. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F., Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines -XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metals salts *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13*, 1373-1380.
6. Fedorova, R. G.; Kudryavtsev, G. I.; Yashkova, N. V.; Arsent'eva, L. M., Synthesis of high-molecular arylaliphatic polyamide by low-temperature polycondensation. *Fibre Chemistry* **1979**, *10*, 465-467.
7. Wang, Z.; Zhang, B.; Yu, H.; Sun, L.; Jiao, C.; Liu, W., Microporous polyimide networks with large surface areas and their hydrogen storage properties. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7730-7732.
8. Qian, H.; Zheng, J.; Zhang, S., Preparation of microporous polyamide networks for carbon dioxide capture and nanofiltration. *Polymer* **2013**, *54*, 557-564.



CAPÍTULO 2

2.1. Antecedentes

2.2. Resultados y discusión

2.3. Parte experimental

2.4. Conclusiones

Bibliografía

2.1. Antecedentes

En 2009, Uribe-Romo y col. describieron la síntesis del primer material con estructura cristalina tipo diamante y porosidad permanente, constituido exclusivamente por enlaces covalentes C-C y C-N que recibió el nombre de **COF-300** (Figura 2.1). Este nuevo material se formó por condensación de un monómero con geometría tetraédrica (Th), tetra(4-aminofenil)metano (**A**) y tereftaldehído (**B**). Este material presentó una superficie específica (S_{BET}) de $1360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro menor de 2 nm, siendo en su totalidad microporoso.¹

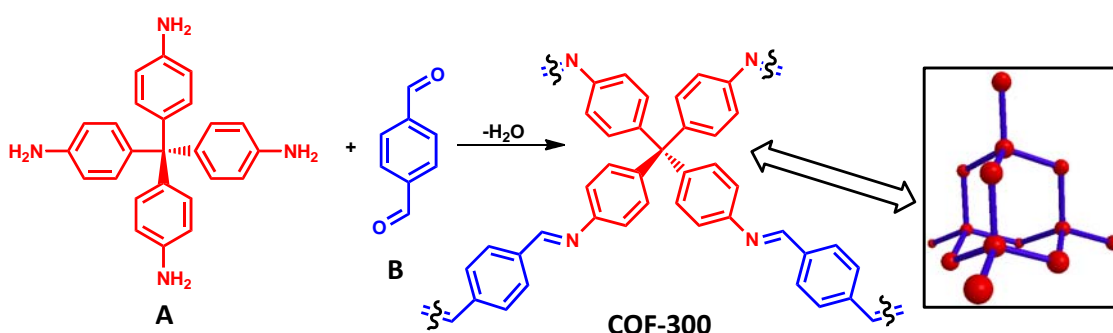


Figura 2.1: Condensación de la tetraamina **A** con el dialdehído **B**. Dibujo de la estructura de la unidad repetitiva del **COF-300**, tipo diamante (tetraamina, rojo y dialdehído, azul).

En el transcurso de esta tesis doctoral, Pandey y col. publicaron nuevas poliiminas con porosidad intrínseca que denominaron **POFs** (del inglés Polymer Organic Frameworks), empleando un método de síntesis sencillo y consiguiendo rendimientos casi cuantitativos. A diferencia de Uribe-Romo y col., usaron mayores cantidades de monómero, y emplearon un único disolvente, DMSO (dimetilsulfóxido) anhidro, obteniéndose poliiminas microporosas amorfas con altas superficies específicas, entre 500 y $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que se emplearon en almacenamiento de gases.²

Poco después, Ding y col. prepararon un catalizador de Pd(II) sobre el material. En este caso, se postuló una estructura laminar bidimensional estratificada, de manera que el paladio se encontrase coordinado a dos nitrógenos de grupos imina de láminas paralelas (Figura 2.2).³

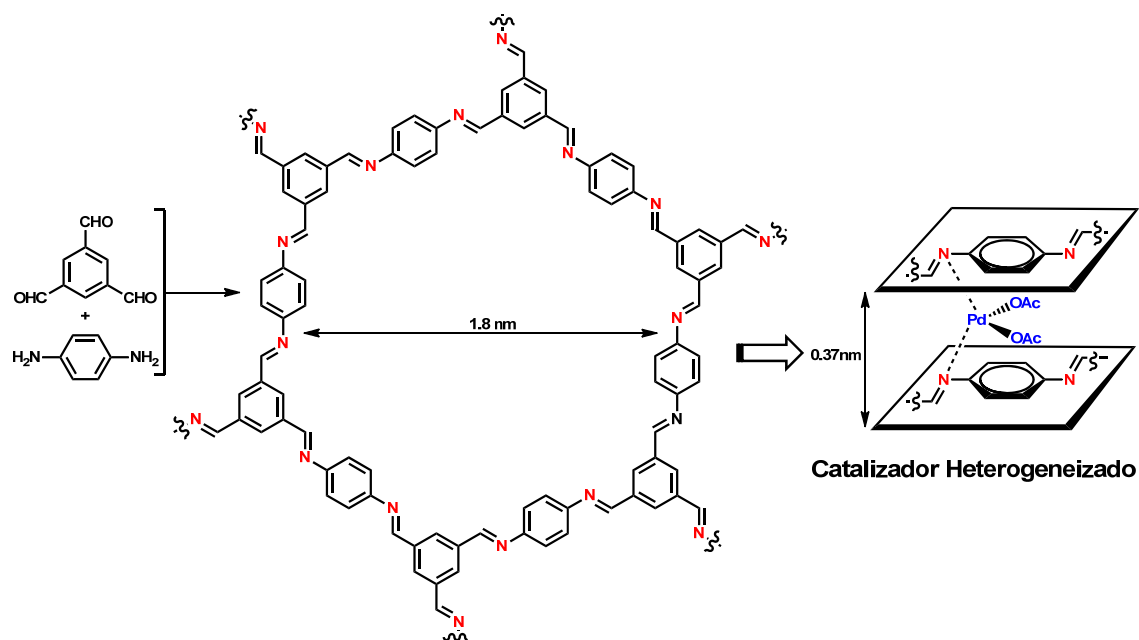


Figura 2.2: Estructura propuesta de la poliimina porosa y coordinación del paladio al material.

Además, se demostró que este nuevo catalizador funcionaba con éxito en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, obteniendo excelentes rendimientos, así como una gran reciclabilidad sin perder su actividad catalítica.

Estas nuevas aportaciones demuestran la capacidad de las poliiminas porosas en el almacenamiento y separación de gases y como posibles soportes catalíticos. Por ello, este capítulo de la tesis se ha dirigido a la síntesis de nuevas poliiminas porosas con tamaño de poro adecuado y superficie específica suficiente para ser empleadas como soportes de complejos organometálicos y su posterior aplicación en catálisis heterogénea.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Síntesis y caracterización de monómeros (C_{3v} y Th)

Para la preparación de los materiales porosos se escogieron dos monómeros sintéticos con geometría diferente, que dieran lugar a polímeros con diferentes características estructurales intrínsecas, tales como distintos tamaños y formas de poro. Un monómero trifuncional, la triamina 1,3,5-tri(4-aminofenil)benceno con un eje de simetría C_{3v} (Triamina- C_{3v}) que conduciría a una estructura preferentemente laminar, y otro monómero tetrafuncional, tetra(4-aminofenil)metano, con geometría tetraédrica (Tetraamina-Th) que daría lugar a estructuras diamantoides tridimensionales (Figura 2.3).

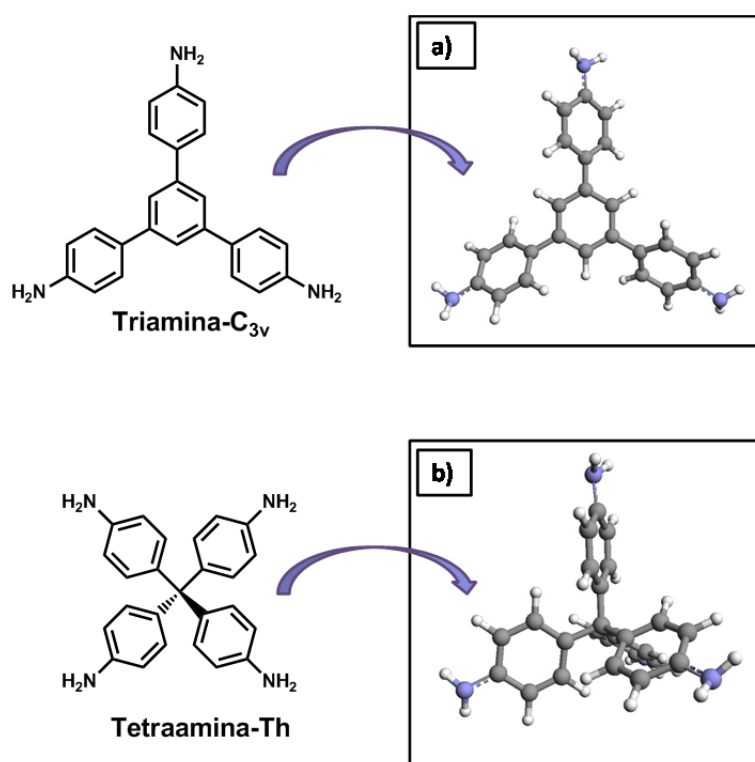


Figura 2.3: Estructura de los monómeros: a) Triamina con eje de simetría C_{3v} y b) Tetraamina tetraédrica.

Los dos monómeros, Triamina- C_{3v} y Tetraamina-Th, se prepararon siguiendo rutas sintéticas modificadas de las descritas en la bibliografía,⁴⁻⁶ con buenos rendimientos y altos grados de pureza como se comprueba por análisis de sus espectros de ^1H -RMN (Figuras 2.4 y 2.5).

La Triamina- C_{3v} se sintetizó en dos pasos, en primer lugar por tratamiento de *p*-nitrobenzaldehído con tetracloruro de silicio se obtuvo el trinitroderivado correspondiente, que seguido de una reducción con hidracina dio lugar a la correspondiente triamina.

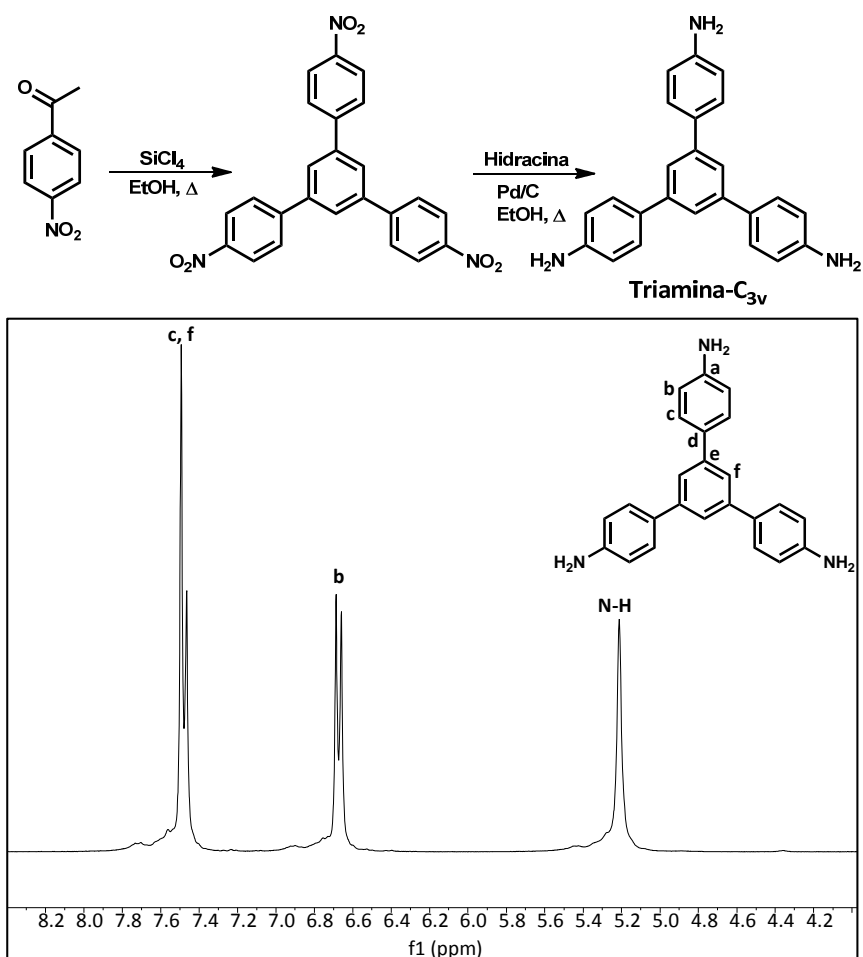


Figura 2.4: Esquema sintético y espectro de 1H -RMN de la Triamina- C_{3v} .

La síntesis de la Tetraamina-Th se llevó a cabo por reacción de cloruro de trifenilmetilo con anilina para conducir al 1-aminotetrafenilmetano que, sin necesidad de aislamiento, se trató con nitrito de isoamilo y ácido hipofosforoso para eliminar el grupo amino y conducir a tetrafenilmetano. Este compuesto se sometió a una nitración con HNO_3 disuelto en ácido trifluoroacético, que actúa como disolvente y activante del grupo nitrosilo, conduciendo a tetra(4-nitrofenil)metano, que después de aislado y purificado por cristalización se redujo con hidracina dando lugar a la correspondiente tetraamina.

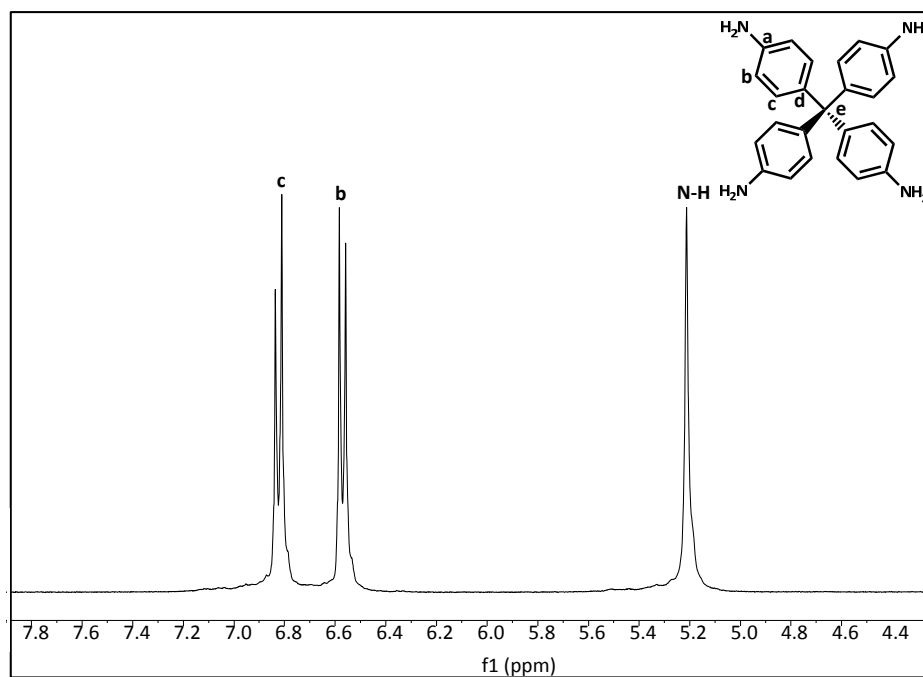
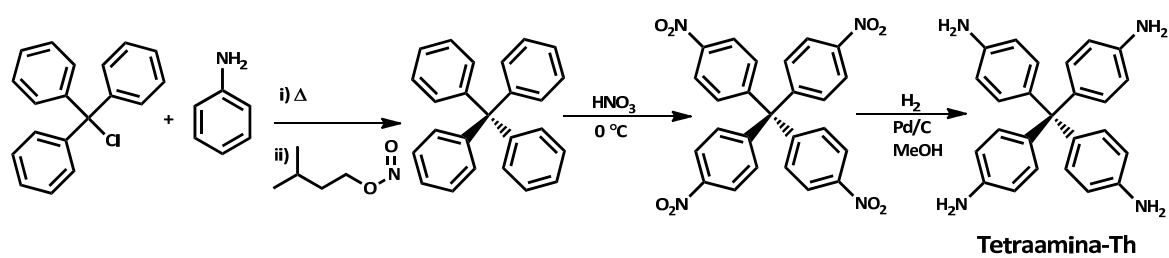


Figura 2.5: Esquema sintético y espectro de ^1H -RMN de la Tetraamina-Th.

2.2.2. Síntesis y caracterización de poliiiminas porosas (POFs)

La síntesis de las nuevas poliiiminas porosas (**POF-C_{3v}** y **POF-Th**, Figura 2.6) se realizó haciendo reaccionar tereftaldehído con la amina correspondiente empleando DMSO anhidro, 180 °C y 48 h de reacción. Estos materiales resultaron ser sólidos insolubles en todo tipo de disolventes, como era de esperar, y fueron aislados del medio de reacción por filtración. Se lavaron sucesivamente con disolventes anhidros (THF, CH₂Cl₂) y posteriormente fueron secados a vacío a 150 °C.

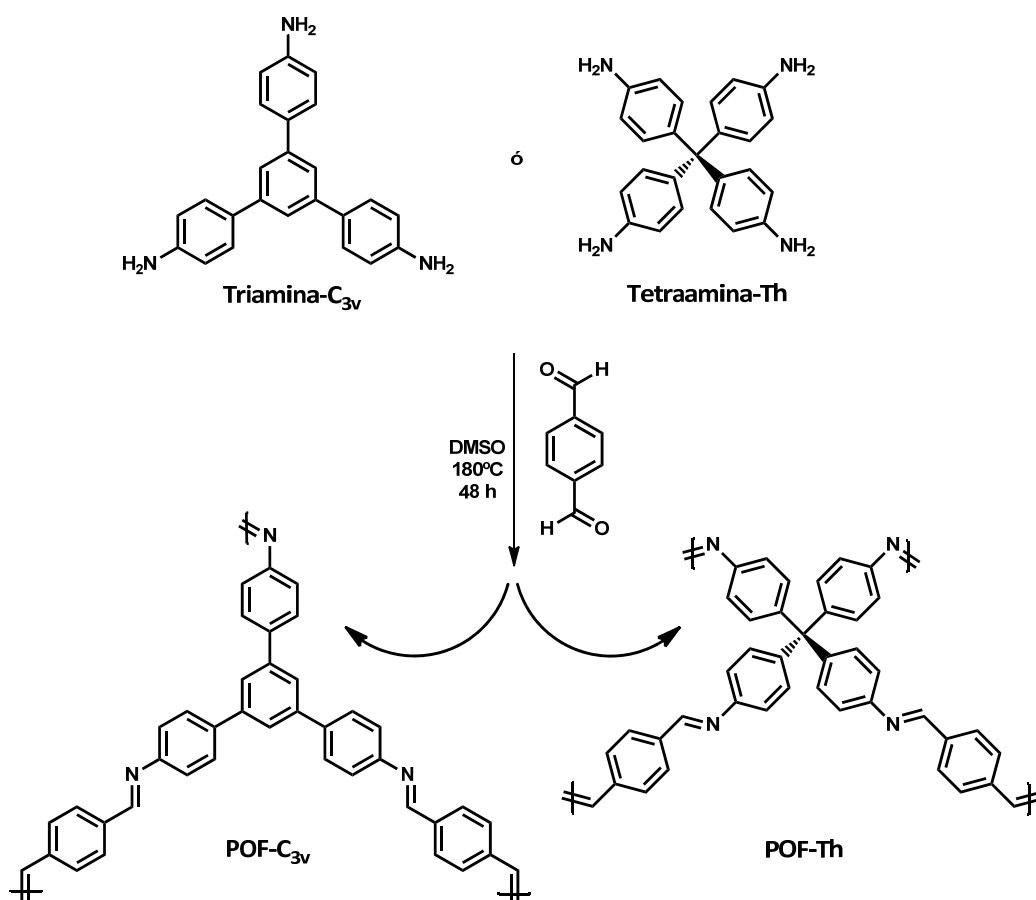


Figura 2.6: Síntesis y estructuras de las unidades repetitivas de los POFs.

Para confirmar la formación de los enlaces imina, C=N, se registraron los espectros de infrarrojo correspondientes (FTIR) (Figura 2.7), donde se observó la banda característica de estos grupos a 1620 cm⁻¹. Además, los espectros mostraron bandas menos intensas a 1699 cm⁻¹ y 3200-3350 cm⁻¹, correspondientes a grupos aldehído y amino terminales, también observados previamente en la formación de poliiiminas porosas.¹

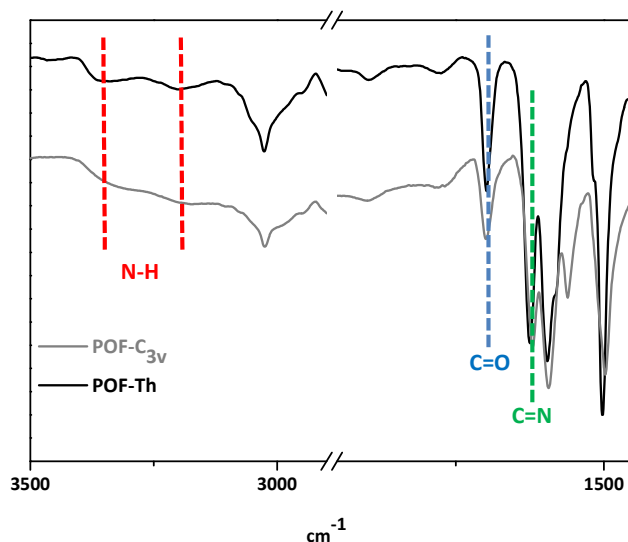


Figura 2.7: Espectros de FTIR de los POFs.

Para completar la caracterización de los dos polímeros se llevaron a cabo análisis elementales (C, H, N), medidas de adsorción de nitrógeno, análisis termogravimétricos, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

En los análisis elementales (Tabla 2.1) se observó que el porcentaje de nitrógeno obtenido era muy próximo al calculado teóricamente. Sin embargo, la cantidad de carbono era muy inferior al valor teórico, debido a que en este tipo de materiales entrecruzados la combustión de la muestra no es completa en las condiciones que se lleva a cabo el análisis, como se comentó en la introducción. Este hecho ya fue observado por Jiang y col., quienes detectaron que en el análisis elemental de polímeros porosos conjugados no se obtenía la relación carbono/hidrógeno adecuada y el contenido de carbono era bajo.⁷

Tabla 2.1: Análisis elemental de los POFs.

Polímero	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)
POF-C _{3v}	83,40/87,11	4,86/4,46	7,93/8,46
POF-Th	80,08/85,39	5,17/4,89	8,81/9,71

Los resultados de adsorción de nitrógeno confirmaron que son materiales porosos, con superficies específicas similares, entre 410-438 m^2g^{-1} , y tamaño de poro >2 nm. Sin embargo, los diámetros medios y los volúmenes de poro fueron muy diferentes para ambos, siendo significativamente mayores en el caso del **POF-Th** (Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Parámetros de porosidad de los POFs.

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
POF-C_{3v}	438	3	0,072
POF-Th	410	21	1,179

De hecho, las isothermas de adsorción (Figura 2.8) indicaron que la accesibilidad del N_2 a los poros del polímero **POF-C_{3v}** está mucho más restringida que para el **POF-Th**. Observando el tipo de isothermas se puede concluir que el **POF-C_{3v}** es un material con un alto porcentaje de microporosidad, mientras que el **POF-Th** es en su mayoría un material mesoporoso.

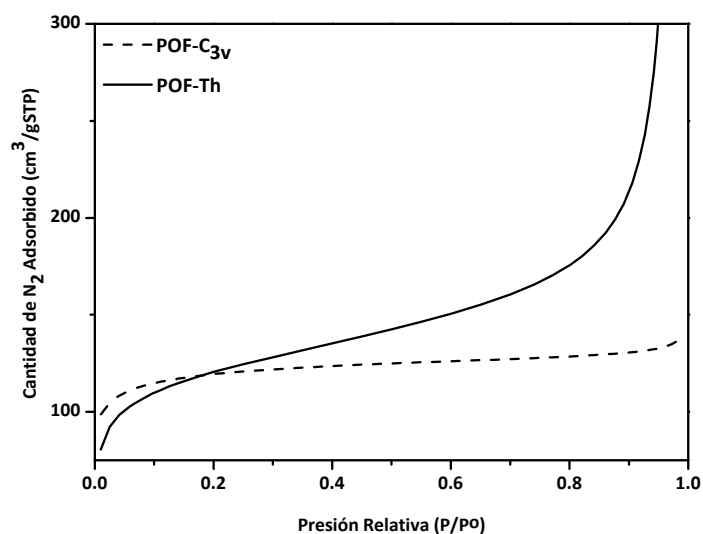


Figura 2.8: Isothermas de adsorción de N_2 .

El estudio de las propiedades térmicas reveló una estabilidad térmica muy elevada para ambos materiales, con temperaturas de degradación por encima de los 350 °C, presentando un patrón de descomposición en una única etapa (Figura 2.9).

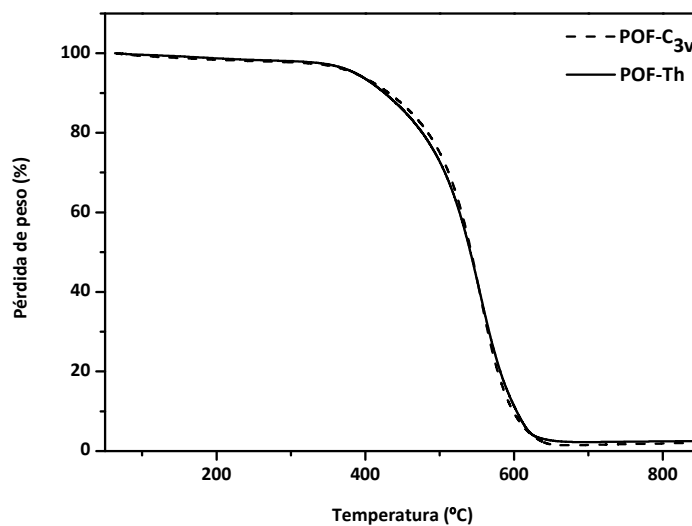


Figura 2.9: Termogramas bajo atmósfera de aire de los **POFs**.

Los difractogramas a ángulos altos (WAXS) indicaron que los materiales eran amorfos (Figura 2.10).

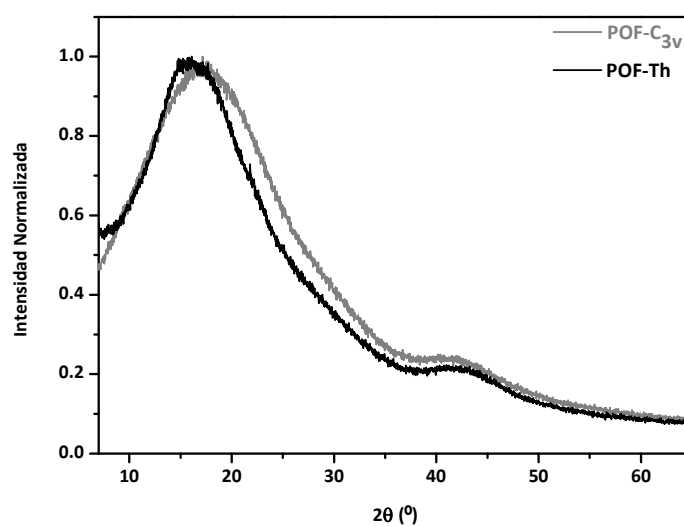


Figura 2.10: WAXS de los **POFs**.

Por SEM se comprobó que las dos poliiminas presentaban la morfología típica de polímeros porosos, es decir, en las imágenes se observaron algunos aglomerados y estructuras esféricas (Figura 2.11) similares a las de otros polímeros porosos descritos hasta el momento.^{8,9}

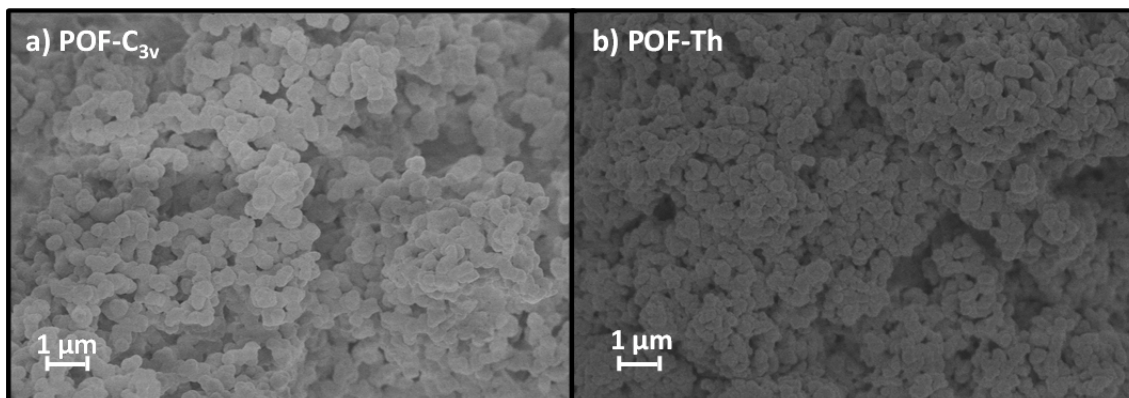


Figura 2.11: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de: a) **POF-C_{3v}**, b) **POF-Th**.

2.2.3. Síntesis y caracterización de catalizadores heterogeneizados

Los catalizadores heterogeneizados se prepararon fácilmente mediante un post-tratamiento de los soportes porosos (**POF-C_{3v}** y **POF-Th**) con sales metálicas (10% en peso) empleando THF anhidro como disolvente. Para conseguir un correcto anclaje del metal al soporte es necesaria una agitación vigorosa y tiempos mínimos de reacción de 20 horas. En este caso se emplearon distintas sales, CuCl, CuCl₂ y [IrCl(cod)]₂, obteniéndose los correspondientes catalizadores **POFs-Metal** (**POFs-M** = **POF-Cu(II)**, **POF-Cu(I)** y **POF-Ir**) (Figura 2.12).

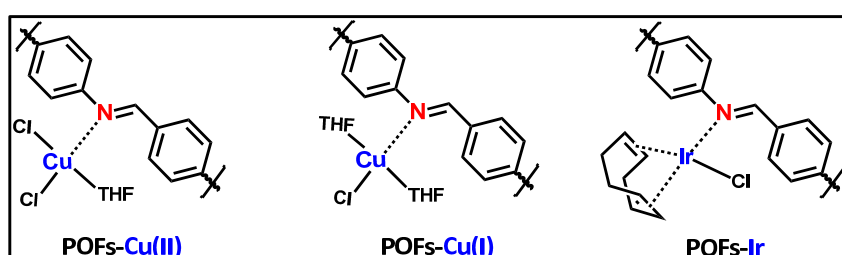


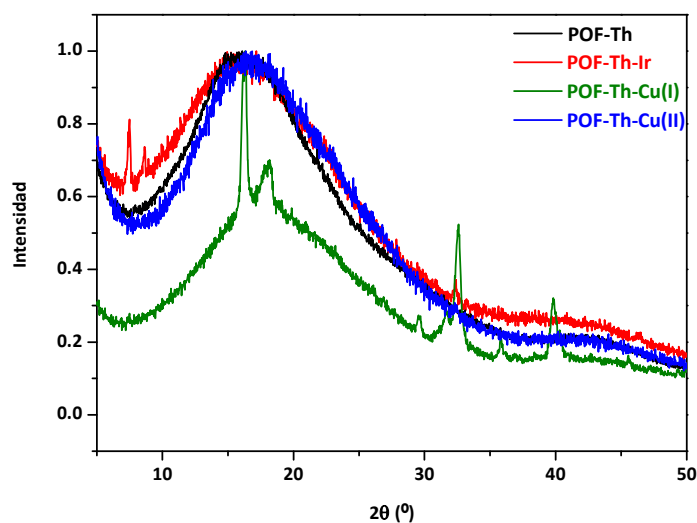
Figura 2.12: Estructura de los catalizadores heterogeneizados, **POFs-M**.

Para comprobar la cantidad de metal unido al N de los grupos imina del soporte, se realizaron medidas de ICP-AES. Los porcentajes obtenidos se recogen en la Tabla 2.3. La cantidad de Cu(II) e Ir(I) en el soporte **POF-C_{3v}** fue de 0,41 y 0,39% en peso respectivamente, mientras que el derivado **POF-Th** contenía 2,09% de Cu(II) y 2,70% de Ir(I). Como consecuencia de la baja incorporación de metal en la poliimina **POF-C_{3v}**, el catalizador de Cu(I) se preparó exclusivamente con el **POF-Th** como soporte (%Cu: 2,73%), y tanto la caracterización como los experimentos de catálisis heterogénea se realizaron únicamente con los catalizadores con geometría tetraédrica.

Tabla 2.3: Cantidad de metal anclado en los POFs.

Catalizador	% Metal	Cantidad de Metal (mmol g^{-1})
POF-C _{3v} -Cu(II)	0,41	0,65
POF-C _{3v} -Ir(I)	0,39	0,61
POF-Th-Cu(II)	2,09	2,03
POF-Th-Cu(I)	2,73	2,65
POF-Th-Ir	2,70	4,25

Los análisis por rayos X de los complejos **POF-Th-Cu(II)** y **POF-Th-Ir**, mostraron que los materiales eran amorfos, conservándose la estructura del polímero poroso de partida, **POF-Th**. Sin embargo, el difractograma de **POF-Th-Cu(I)** mostró picos de cristalinidad (Figura 2.13). Teniendo en cuenta que la coordinación de un ion metálico al nitrógeno del enlace C=N suprime la isomerización del enlace,^{10, 11} los picos observados en este complejo podrían ser atribuidos a la coordinación de un átomo de cobre con dos enlaces imina, lo que proporcionaría un cierto orden en esta estructura. Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, la coordinación de un metal con dos enlaces imina fue observada por Ding y col. en poliiminas porosas de paladio(II).³ Otra posible explicación podría ser la presencia de restos de CuCl que no se hubieran unido al soporte. Sin embargo, los planos encontrados en el difractograma del material no coincidieron con los de esta sal metálica tal y como se puede apreciar en la Figura 2.14.

**Figura 2.13:** Difractogramas de WAXS de los polímeros **POFs-Th-M** y del precursor **POF-Th**.

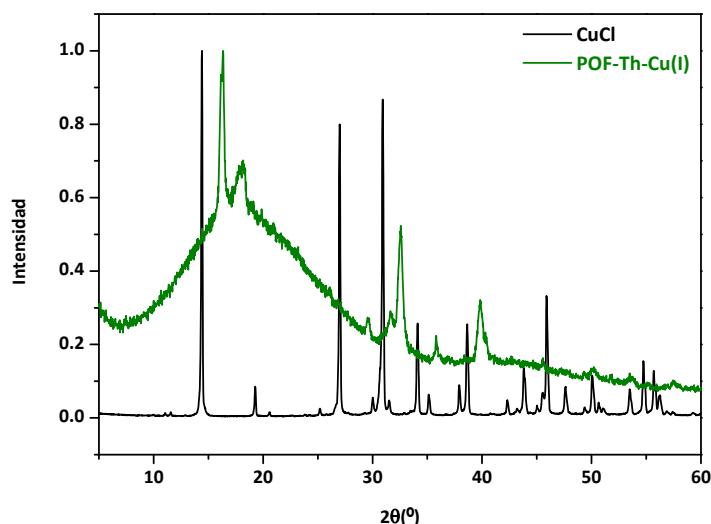


Figura 2.14: Difractogramas de WAXS del CuCl y del polímero **POF-Th-Cu(I)**.

Los **POFs-Th** se caracterizaron también por espectroscopía UV-vis (Figura 2.15). En el caso del **POF-Th**, se observaron dos máximos de absorción en torno a 280 y 350 nm que se asoció a los estados de conjugación $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del enlace imina respectivamente. El derivado **POF-Th-Ir(I)** mostró un espectro electrónico similar al del precursor **POF-Th**, sin embargo, los espectros de UV-vis de los derivados de cobre fueron diferentes a los del **POF-Th** y **POF-Th-Ir**. Además de observarse las bandas asociadas a los enlaces imina, el **POF-Th-Cu(II)** mostró un hombro alrededor de 600 nm que se observó previamente en poliiminas aromáticas conjugadas que llevan en su estructura grupos aceptores de carga.¹² Así, tanto el cobre(I) como el cobre(II) podrían estar modificando la densidad electrónica de forma diferente de los enlaces imina.

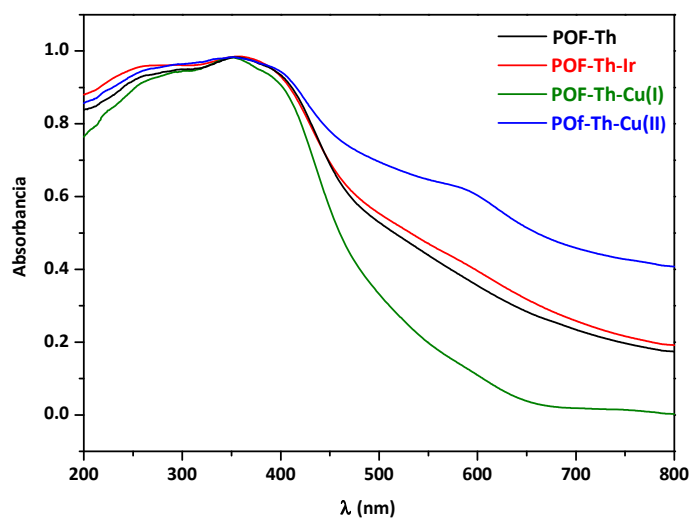


Figura 2.15: Espectros de UV-vis de los polímeros **POFs-Th-M** y del precursor **POF-Th**.

Los análisis textural y termogravimétrico se realizaron solo en los derivados **POFs-Th-M** que se ensayaron en catálisis, **POF-Th-Cu(I)** y **POF-Th-Ir**. Como puede observarse en la Tabla 2.4, la incorporación de Cu(I) reduce ligeramente la superficie específica, mientras que se observa un pequeño aumento en el tamaño y volumen de los poros.

Tabla 2.4: Parámetros de porosidad de los **POFs-Th**.

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
POF-Th	410	21	1,179
POF-Th-Cu(I)	309	25	1,428
POF-Th-Ir	172	18	0,544

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (Figura 2.16) fueron similares en los tres casos, si bien la accesibilidad del nitrógeno a través de los poros del **POF-Th-Ir** fue menor.

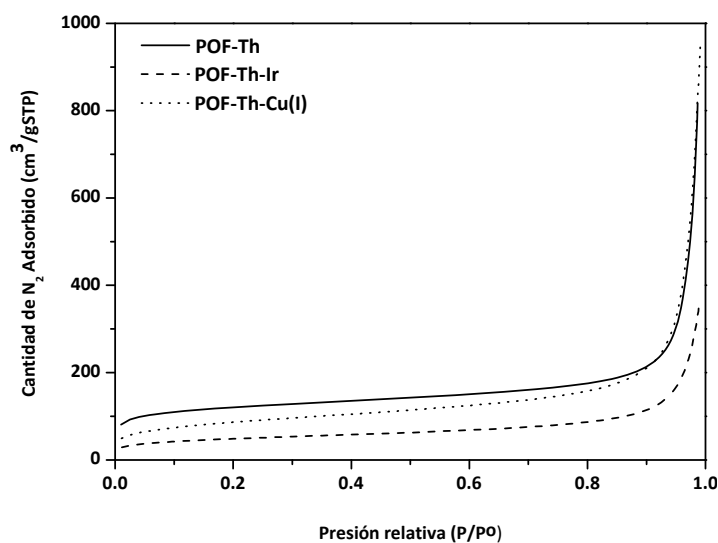


Figura 2.16: Isothermas de adsorción de N_2 de los **POFs-Th**.

Los termogramas obtenidos en atmósfera oxidante (aire) revelaron que el metal reduce la estabilidad térmica del soporte catalítico, alrededor de 100 °C en el caso del **POF-Th-Ir** y de 140 °C en el caso del **POF-Th-Cu(I)** (Figura 2.17). Este hecho se puede atribuir a la presencia de IrClod y CuCl que reducen la estabilidad térmica del material, tal y como se ha observado previamente en complejos poliméricos con algunos metales de transición coordinados a cloruros y acetatos.¹³

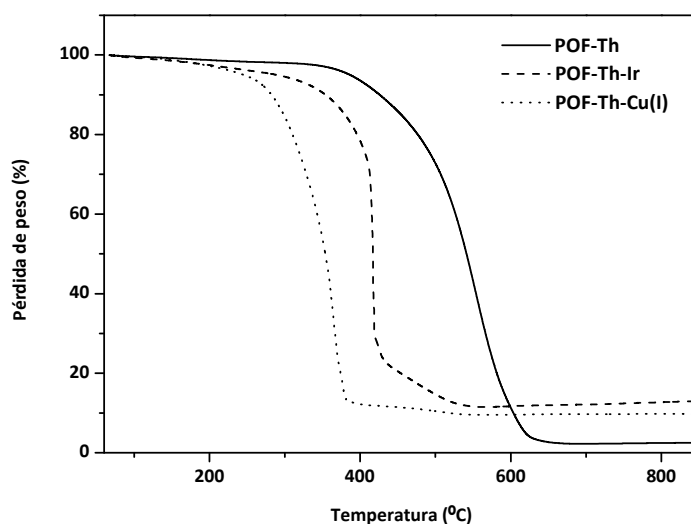


Figura 2.17: Termogramas bajo atmósfera de aire de los polímeros **POFs-Th**.

A continuación se muestra como sería la disposición espacial del metal en el interior de los poros del material **POF-Th**, simulado teóricamente por mecánica molecular empleando el programa Molecular Studio 6.1 y con un campo de fuerzas universal (UFF) partiendo de una estructura en la que todas las iminas adoptan una estereoquímica “anti” (Figura 2.18).

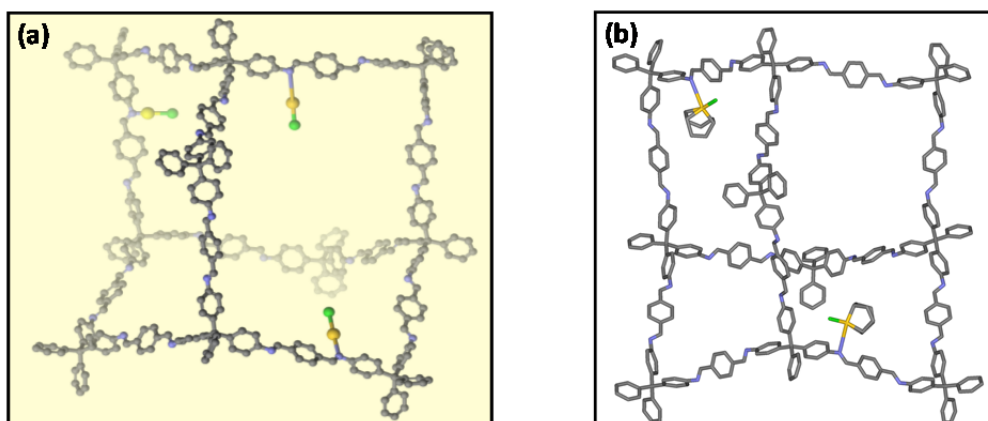


Figura 2.18: Figura 3D de los complejos **POF-Th-Cu(I)** (a) y **POF-Th-Ir** (b), (Cu(I) e Ir(I)=amarillo).

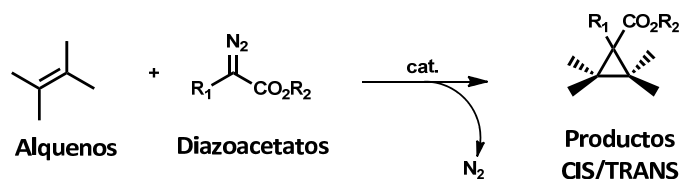
2.2.4. Aplicación en catálisis heterogénea

La eficiencia catalítica de estos nuevos catalizadores heterogeneizados se ha probado en diferentes reacciones, en función del metal anclado en el soporte. Por un lado con el complejo de cobre(I) heterogeneizado (**POF-Th-Cu(I)**) se han ensayado reacciones de ciclopropanación de diazaocompuestos sobre diversos alquenos, mientras que con el correspondiente complejo basado en iridio(I) (**POF-Th-Ir**) se han ensayado reacciones de hidrogenación de olefinas.

a) Reacciones de ciclopropanación

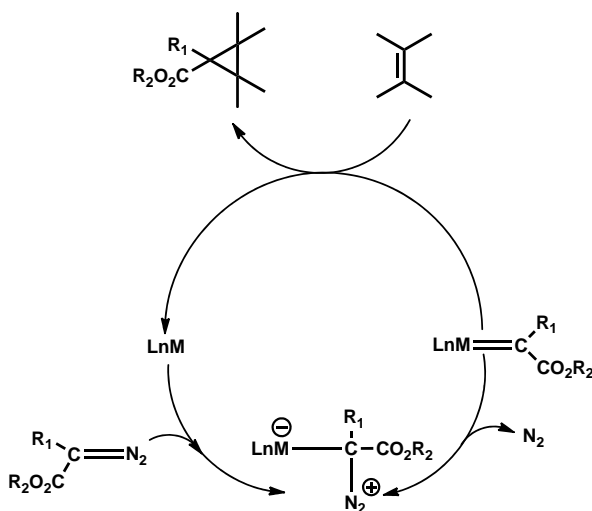
Los ciclopropanos son estructuras de gran interés en química orgánica ya que forman parte de compuestos con actividad biológica y terapéutica. Ello explica que se haya dedicado un gran esfuerzo a desarrollar procedimientos para la síntesis selectiva de estos compuestos cíclicos.¹⁴ La reacción de Simmons-Smith es la ruta orgánica tradicional empleada para obtener ciclopropanos por reacción de un carbenoide con un alqueno, utilizando yoduro de metileno y un catalizador de zinc y cobre.¹⁵ Una ruta alternativa es la reacción de diazocompuestos con alquenos en presencia de complejos metálicos de Co, Ru, Rh o Cu. En 1966 Nozaki y col. emplearon un catalizador de cobre (II) para llevar a cabo la reacción de ciclopropanación.¹⁶ Fue precisamente a partir de ese momento cuando diversos grupos de investigación se interesaron en la preparación de catalizadores similares basados en el mismo metal. Años más tarde, Salomon y Kochi, encontraron en la sal de cobre $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ un catalizador muy activo para llevar a cabo la reacción de ciclopropanación de distintas olefinas.¹⁷ Además, observaron que el diazocompuesto (empleado como fuente de iones carbeno) era el responsable de la reducción de Cu(II) a Cu(I), tal como anteriormente había observado Wittig al emplear CuCl_2 .¹⁸ Este hecho apoyaba la hipótesis de que el Cu(I) era la especie catalíticamente activa. Pero no solo se han obtenido buenos resultados con complejos de cobre; en la literatura existen varios ejemplos de reacciones de ciclopropanación catalizadas por metales como paladio, oro y rodio, entre otros.¹⁹⁻²¹

A continuación se muestra un esquema sintético general de la reacción de ciclopropanación (Esquema 2.1).



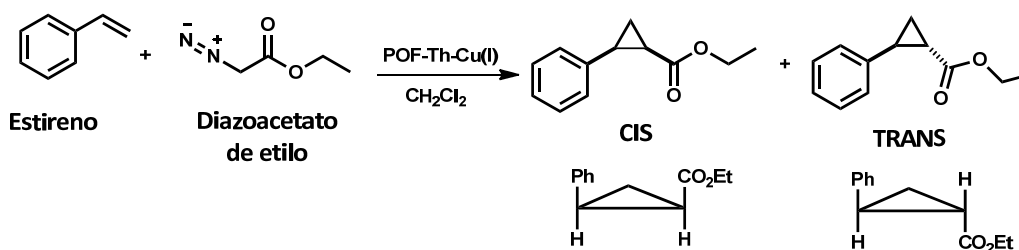
Esquema 2.1: Ciclopropanación sobre alquenos.

El mecanismo generalmente aceptado de la reacción de ciclopropanación, implica la formación de un complejo metal-carbeno que reacciona con la olefina para obtener finalmente el ciclopropano, tal y como puede observarse en el siguiente esquema.²²



Esquema 2.2: Mecanismo de ciclopropanación a través de la formación de un complejo intermedio metal-carbeno.

La etapa inicial del trabajo se centró en la optimización de las condiciones de reacción de ciclopropanación empleando como sustratos modelo estireno y diazoacetato de etilo (EDA) (Esquema 2.3). Estas reacciones se llevaron a cabo mediante la adición, bajo atmósfera de nitrógeno, de 1,5 equivalentes de diazoacetato de etilo a una disolución de 1 equivalente de estireno en diclorometano anhidro.



Esquema 2.3: Reacción de ciclopropanación de estireno.

En primer lugar se comparó la actividad catalítica de los complejos **POF-Th-Cu(I)** y **POF-Th-Cu(II)**. Los resultados de las pruebas de reactividad con los dos catalizadores se recogen en la Tabla 2.5. Se comprobó que el derivado **POF-Th-Cu(I)** presentó una mejor actividad que el **POF-Th-Cu(II)** por lo que fue elegido para estudiar el alcance de la reacción con este tipo de materiales.

Tabla 2.5: Ciclopropanación de estireno catalizada por los complejos **POF-Th-Cu(I)** y **POF-Th-Cu(II)**.

Catalizador	Conversión (%), t (h)	Selectividad <i>trans/cis</i>
POF-Th-Cu(I)	44, 24	61/39
POF-Th-Cu(II)	30, 48	68/32

En la reacción de ciclopropanación se forman fumarato y maleato de dietilo como productos secundarios (Figura 2.19), procedentes de la dimerización del diazoacetato de etilo (EDA). En la mayoría de los casos la formación de ambos ésteres se puede reducir considerablemente cuando el reactivo, EDA, se adiciona lentamente al medio de reacción y/o disminuyendo la temperatura de reacción.

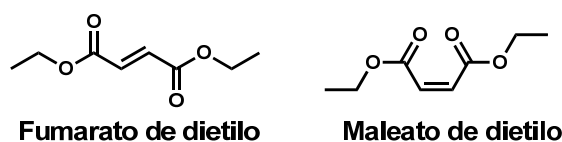


Figura 2.19: Productos de dimerización de EDA.

Se ensayaron por tanto las condiciones de reacción con el catalizador **POF-Th-Cu(I)**, cambiando la cantidad de catalizador, el disolvente, la temperatura y la velocidad de adición del diazocompuesto. Los productos de reacción fueron identificados por GC-MS.

Se establecieron como las mejores condiciones para llevar a cabo esta reacción: diclorometano anhidro como disolvente, adición gota a gota de diazoacetato (disolución 0,17 M), 35 °C y 10% molar de catalizador.

Comparando el catalizador heterogeneizado de Cu(I) preparado en este trabajo con otros catalizadores heterogeneizados de cobre publicados, una zeolita y una sílice mesoporosa (Cu-USY y Cu-MCM-41 respectivamente)²³ (Tabla 2.6), se puede observar que la actividad catalítica es similar pero la selectividad del **POF-Th-Cu(I)** es superior.

Tabla 2.6: Comparación de resultados catalíticos del complejo **POF-Th-Cu(I)** con materiales de la literatura.

Catalizador	Diazocompuesto, (velocidad de adición)	Conversión (%), t (h)	Selectividad <i>trans/cis</i>
POF-Th-Cu(I)	EDA (2 h)	42, 24	75/25
Cu-USY	EDA (2 h)	32, 20	55/45
Cu-MCM-41	EDA(2 h)	60, 21	59/41

Una vez optimizadas las condiciones de operación se ensayaron otros tipos de olefinas y diazoacetatos, para llevar a cabo el estudio de la quimio y diastereoselectividad de este catalizador. Los alquenos empleados fueron estireno, 1-octeno y 2,3-dihidropirano y los diazoacetatos, EDA o PhEDA (fenildiazoacetato de etilo).

En el caso del alqueno lineal, 1-octeno (entrada 4, Tabla 2.7), solo se consiguieron rendimientos moderados con la misma proporción de los isómeros *trans/cis* que para el estireno (75/25), mientras que para la olefina cíclica, 2,3-dihidropirano (entrada 3), los rendimientos fueron mejores y se obtuvo un 100% del diasteroisómero *trans*. En el caso del estireno, la reacción con fenildiazoacetato de etilo (entrada 2), dio lugar también a un 100% del producto *trans*.

Estos resultados ponen de manifiesto que la proporción del isómero *trans* aumenta con el impedimento estérico del sustrato.

Tabla 2.7: Ciclopropanación de alquenos y diazoacetatos de etilo catalizada por **POF-Th-Cu(I)**.

Entrada	Alqueno	Diazocompuesto	Conversión (%), h	Selectividad <i>trans/cis</i>
1	Estireno	EDA	42, 24 100, 72	75/25
2	Estireno	PhEDA	65, 24 89, 72	100/0
3	2,3-dihidropirano	EDA	50, 24 80, 72	100/0
4	1-Octeno	EDA	24, 24 55, 72	74/26

La reutilización del catalizador se investigó haciendo reacciones sucesivas de ciclopropanación, empleando como sustratos estireno y EDA como modelo de la reacción. Después de cada reacción el catalizador, se separó por filtración, se lavó con tetrahidrofurano, diclorometano, etanol y dietiléter para eliminar los posibles restos de reactivos o productos que pudieran quedar adsorbidos en el material y se secó a 80 °C durante 12 horas para eliminar cualquier traza de disolvente. En la Tabla 2.8 se recogen los resultados de los experimentos durante 4 ciclos de reciclado.

Tabla 2.8: Resultados de los reciclados para la ciclopropanación de estireno con EDA.

Ciclo	Conversión (%), h	Selectividad <i>trans/cis</i>
1	51, 24	62/38
2	67, 24	63/37
3	74, 24	67/33
4	63, 24	64/36

Los resultados obtenidos mostraron que tanto el rendimiento de la reacción como la diastereoselectividad se mantienen tras los reciclados. Por lo tanto, se trata de un catalizador estable ya que no pierde ni su actividad catalítica ni su selectividad con respecto a los productos obtenidos en esta reacción.

Para confirmar la heterogeneidad de la reacción se realizó un experimento de control en el que se detuvo la reacción de ciclopropanación después de 1 h y, tras la filtración del sólido, se dejó reaccionar 48 horas adicionales, no observando ningún incremento de la conversión. Adicionalmente se analizó el contenido de Cu en el filtrado por ICP-AES revelando que la cantidad de metal que se liberaba del soporte a la mezcla de reacción era muy inferior al necesario para catalizar la reacción. La reutilización del material, junto con el hecho de que la carga de metal se mantuviera sin cambios en el soporte después del cuarto ciclo, excluye la posibilidad de liberación del metal del sólido al líquido. Por tanto, se confirma que el catalizador **POF-Th-Cu(I)** es el único responsable de la actividad catalítica en esta reacción.

Por último, para comprobar que el catalizador no había sufrido cambios en su estructura se realizaron medidas de análisis elemental, UV-vis, FTIR y SEM después del cuarto reciclado.

Como se puede observar en la Tabla 2.9, la composición del **POF-Th-Cu(I)** se mantiene inalterada tras los reciclados .

Tabla 2.9: Resultados de análisis elemental del catalizador **POF-Th-Cu(I)** antes y después de reciclarlo.

Catalizador	%C	%H	%N
POF-Th-Cu(I)	64,42	4,71	6,49
POF-Th-Cu(I)-Reciclado	64,03	4,77	6,74

En el caso de los espectros de UV-Vis apenas se observaron cambios tal y como se muestra en la Figura 2.20.

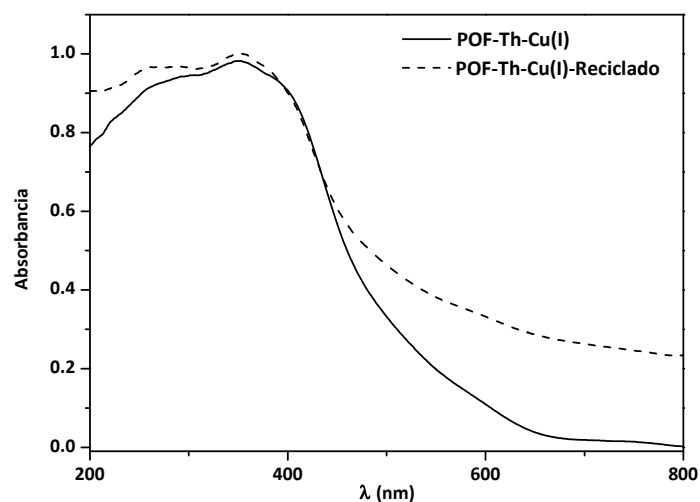


Figura 2.20: Espectros de UV-vis del catalizador **POF-Th-Cu(I)** antes y después de los reciclados.

También por espectroscopia de infrarrojo se observó que el catalizador reciclado mostraba las mismas señales que el original (Figura 2.21).

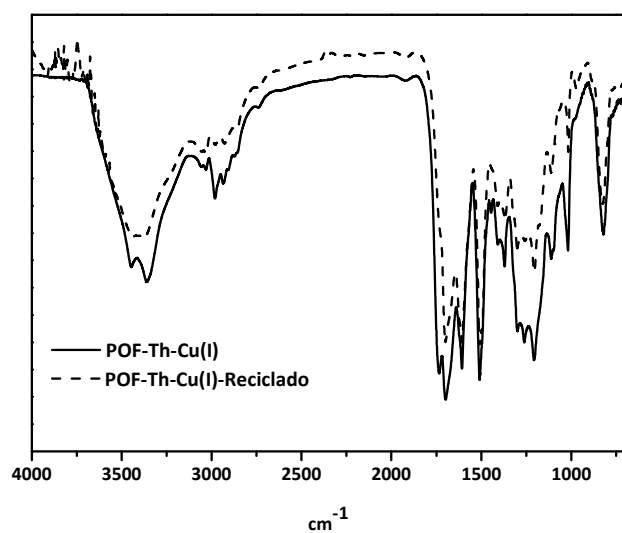


Figura 2.21: Espectros de FTIR del **POF-Th-Cu(I)** antes y después de los reciclados.

Por último, se comprobó por SEM que la morfología del material se mantenía después de ser usado y reciclado (Figura 2.22).

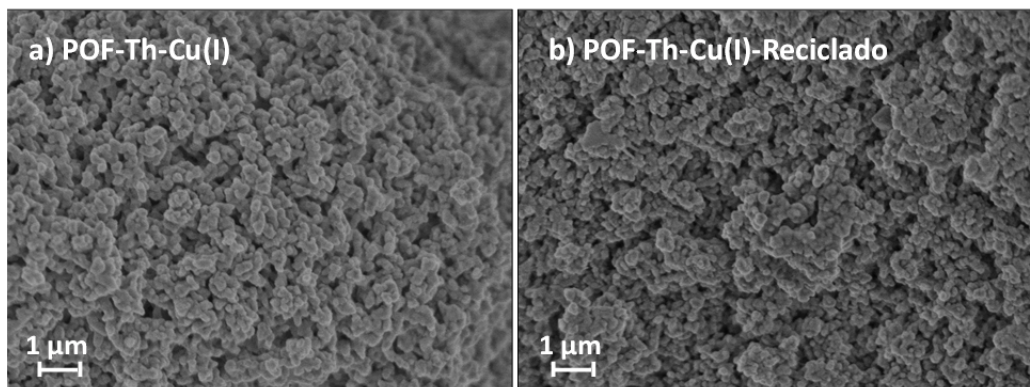


Figura 2.22: Imágenes de SEM del catalizador **POF-Th-Cu(I)** antes (a) y después de los reciclados (b).

A la vista de estos resultados se puede concluir que el catalizador **POF-Th-Cu(I)** no se ha visto alterado tras su uso en repetidas reacciones.

b) Reacciones de hidrogenación

La reacción de hidrogenación catalizada por compuestos organometálicos de transición es sin duda una de las más estudiadas, donde los catalizadores basados en Pd, Pt y sobre todo de Rh, Ir y Ru son los más activos y por tanto los más utilizados. El mecanismo o mecanismos para esta reacción pueden visualizarse a continuación.²⁴

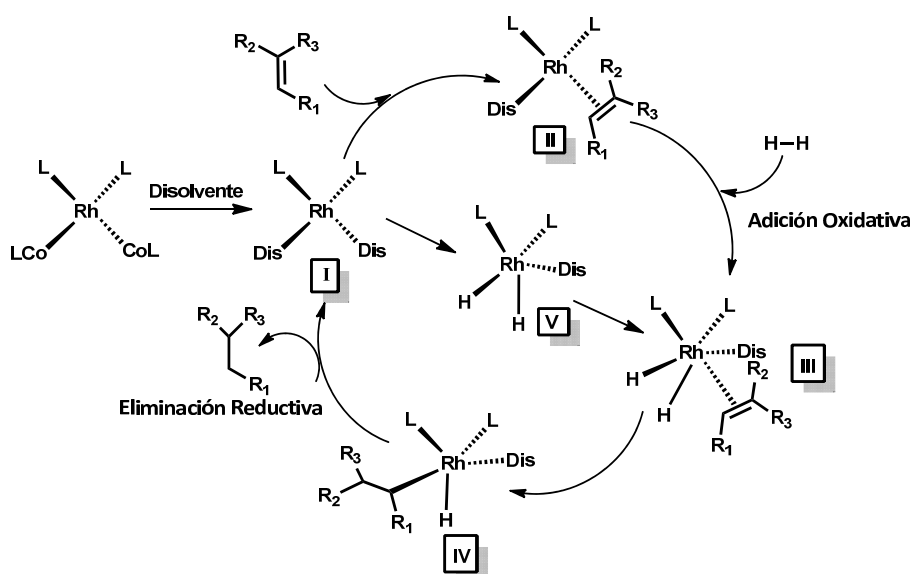


Figura 2.23: Mecanismos generales aceptados para la reacción de hidrogenación de alquenos empleando Ir y Rh como metales.

En la primera etapa, la especie activa solvatada (I) se forma por la sustitución de los co-ligandos (CoL) por moléculas de disolvente (Dis). A continuación, tiene lugar la coordinación rápida del alqueno (II) seguido de la unión del hidrógeno mediante adición oxidativa para dar el dihidruro complejo octaédrico (III) (en este paso el Rh(I) se oxida a Rh(III)). Por lo general, la transformación de (II) a (III) es el paso determinante de la velocidad de la reacción. En la siguiente etapa tiene lugar la inserción migratoria del alqueno (transferencia de un átomo de hidrógeno del metal al carbono menos impedido del alqueno) que conduce a (IV), que posteriormente sufre una eliminación reductiva (transferencia del segundo átomo de hidrógeno del metal al grupo alquilo con disociación simultánea del alcano) para formar el producto de hidrogenación deseado y recuperar el precursor (I). A esta vía se la denomina ruta de la olefina. De forma alternativa, la adición oxidativa del hidrógeno podría tener lugar en el complejo metálico (I) conduciendo a la formación del dihidruro (V). Esta ruta es conocida como la ruta del hidruro y tiene lugar cuando la adición oxidativa de hidrógeno es más rápida que la coordinación de la olefina al precursor (I).

La actividad del catalizador sintetizado en este capítulo, **POF-Th-Ir** se evaluó en reacciones de hidrogenación de diferentes alquenos para comprobar su actividad, selectividad y posibilidad de reciclado en varias reacciones sucesivas.

Para evaluar la actividad del catalizador se ha calculado de los datos experimentales la velocidad de reacción por centro catalítico (TOF) que puede expresarse, desde un punto de vista cinético, por la fórmula:

$$\text{TOF} = \frac{\text{moles de reactivo convertido}}{(\text{moles de catalizador})(\text{tiempo})} \quad \text{Ec.2.1}$$

Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor con un 0,1% molar de catalizador, equivalente a 0,0028 mmol de complejo organometálico (relación: catalizador/sustrato=1:1000), empleando etanol como disolvente a 40 °C y 2 bares de presión de hidrógeno. En la Tabla 2.10 se recogen los rendimientos de los productos obtenidos y los TOFs resultantes.

Tabla 2.10: Hidrogenaciones de alquenos catalizada por **POF-Th-Ir**.

Entrada	Alqueno	Conversión (%), t (h)	TOF (h ⁻¹) ^[a]
1	Estireno	95, 8	323
2	α -Metilestireno	86, 8	271
3	1-Octeno	100, 0,17	5880

[a] mmol sust./ (mmol cat. h).

Los resultados muestran que la velocidad de la reacción es mayor en la hidrogenación del alqueno lineal y en el estireno que en el α -metilestireno.

Los valores de TOFs obtenidos con algunos catalizadores de Ir publicados en la literatura²⁵ en reacciones de hidrogenación de alquenos similares se encuentran entre 50-1250 h⁻¹, valores más bajos que los conseguidos con este catalizador. En la siguiente gráfica se representa la cinética de las reacciones de hidrogenación.

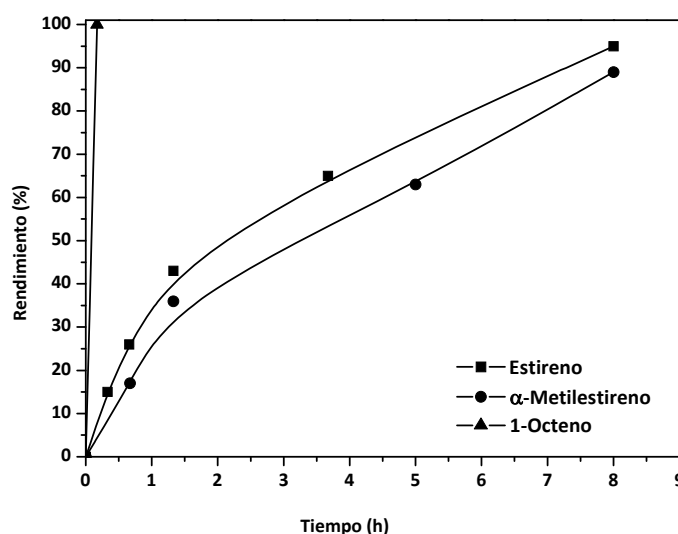


Figura 2.24: Perfil cinético de las reacciones de hidrogenación de alquenos.

Para investigar la posibilidad de reciclado de nuestro sistema, el catalizador **POF-Th-Ir** fue reutilizado varias veces empleando estireno como sustrato (Figura 2.25, Tabla 2.11) obteniéndose resultados de conversión iguales o mejores que los de las primeras etapas. Estos hechos experimentales indican que no todas las moléculas del complejo catalítico activo estaban accesibles al sustrato, posiblemente bloqueadas por las propias cadenas poliméricas y que a lo largo de los dos primeros experimentos se reajustan dejando un mayor número de complejos de iridio susceptibles de reaccionar.

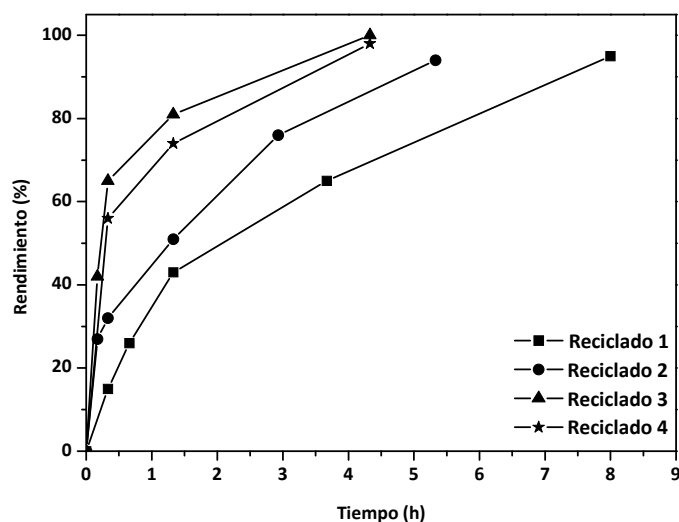


Figura 2.25: Cinética de los experimentos de reciclado.

Tabla 2.11: Resultados de los reciclados de las hidrogenaciones del estireno.

Reciclado	Conversión (%), t (h)	TOF (h^{-1}) ^[a]
1	95, (8,00)	323
2	94, (5,33)	1588
3	100, (4,33)	2470
4	98, (4,33)	1697

[a] mmol sust./ (mmol cat. h)

Se realizó el mismo experimento control que en el caso del catalizador **POF-Th-Cu(I)** y se analizó mediante ICP-AES el líquido de reacción. En éste caso se detectó una pequeña cantidad de iridio (0,02% en peso) en el medio. Este resultado sugiere que existe una cierta liberación de metal (Ir) del soporte sólido (**POF-Th**) al líquido de reacción, aunque esta lixiviación es demasiado pequeña para ser la especie catalítica responsable de la reactividad.

Al igual que para el catalizador de cobre, se realizaron una serie de medidas para comprobar si el complejo **POF-Th-Ir** sufría alguna alteración tras ser usado y reciclado. Para ello se emplearon las siguientes técnicas: ^{13}C -RMN de sólidos, análisis elemental, UV-vis y SEM.

El espectro de ^{13}C -RMN de sólidos del polímero precursor mostró un pico a 63 ppm asociado al carbono espiránico cuaternario (a), un grupo de señales entre 117 y 145 ppm atribuido a los carbonos aromáticos (b, c, d, e, f) y un pico del carbono del grupo imina C=N a 161 ppm (g) (Figura 2.26). Todas las señales de los carbonos permanecieron en el espectro del catalizador **POF-Th-Ir-Reciclado** mostrando sólo un ligero cambio en la intensidad del pico asociado al enlace imina. Estos resultados confirmaron que la estructura química del catalizador heterogeneizado se mantuvo inalterado después de la incorporación del metal al soporte y de su posterior reciclaje.

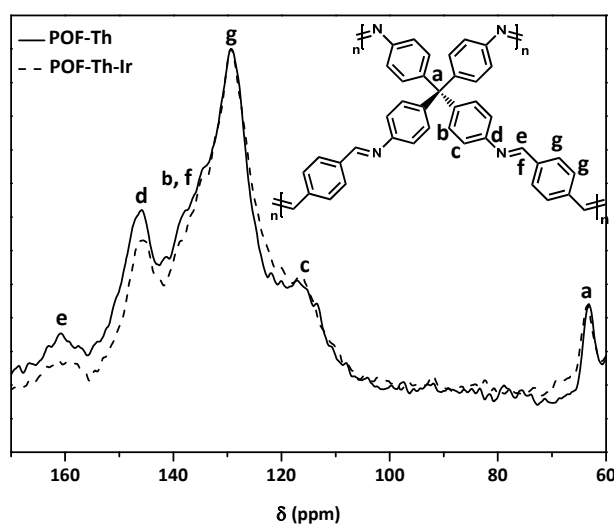


Figura 2.26: Espectros de ^{13}C -RMN de sólidos de los polímeros **POF-Th** y **POF-Th-Ir-Reciclado**.

Los análisis elementales (Tabla 2.12) indicaron que la composición del catalizador **POF-Th-Ir** no se altera substancialmente tras los reciclados.

Tabla 2.12: Resultados de los análisis elementales del **POF-Th-Ir** antes y después de reciclarlo.

Catalizador	%C	%H	%N
POF-Th-Ir	71,45	4,71	7,78
POF-Th-Ir-Reciclado	66,14	5,02	7,27

En el caso de los espectros de UV-Vis (Figura 2.27), espectros de FTIR (Figura 2.28) e imágenes SEM (Figura 2.29) tampoco se observaron cambios después del reciclaje.

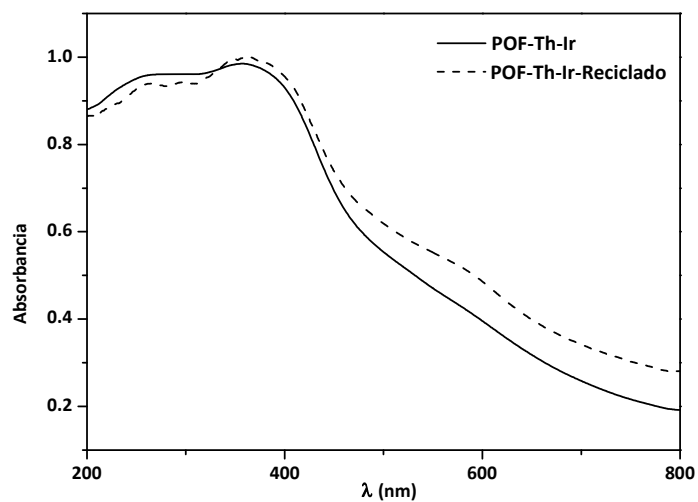


Figura 2.27: Espectros UV-vis del **POF-Th-Ir** antes y después del reciclado.

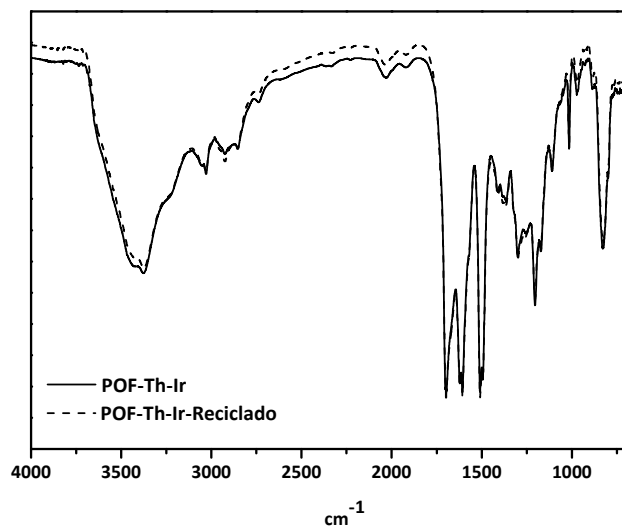


Figura 2.28: Espectros de FTIR del **POF-Th-Ir** antes y después del reciclado.

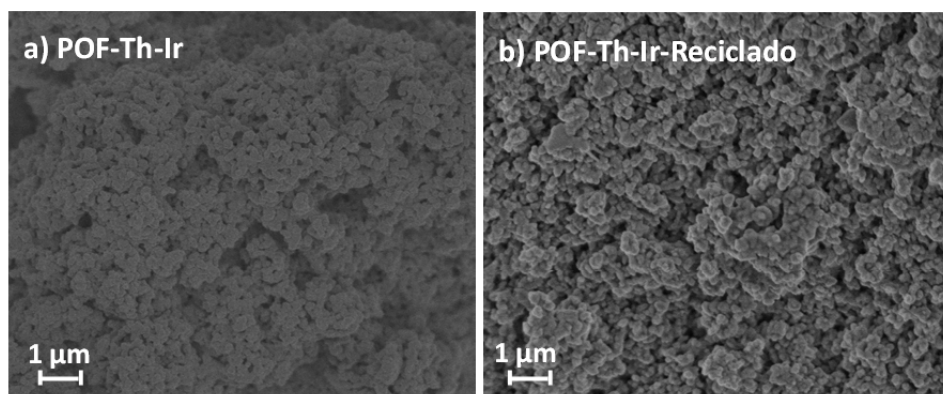


Figura 2.29: Imágenes SEM del **POF-Th-Ir** antes (a) y después del reciclado (b).

Al igual que en el **POF-Th-Cu(I)**, la estructura del **POF-Th-Ir** no cambia significativamente tras los reciclados.

2.3. Parte experimental

2.3.1. Reactivos y Disolventes

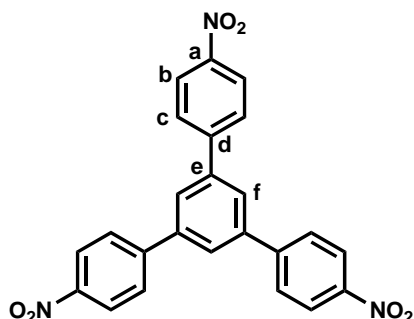
Todos los reactivos y disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Tetracloruro de silicio (1,0 M en diclorometano), *p*-nitrobenzaldehído (98%), paladio/carbono (98%), hidracina monohidratada (composición N₂H₄ al 64-65%, 98% de pureza), cloruro de trifenilmetilo (97%), anilina (98%), ácido hipofosforoso (50 wt% en H₂O), tereftalaldehído (99%), diazoacetato de etilo (15% en tolueno), fenildiazoacetato de etilo (10% en tolueno), estireno (≥99%), α-metilestireno (99%), 1-octeno (98%), 1,3-dihidropirano (97%) y todos los disolventes fueron utilizados sin purificación previa.

Las sales metálicas, CuCl₂, CuCl o [IrCl(cod)]₂, también fueron suministradas por Sigma-Aldrich y utilizadas sin purificación previa.

2.3.2. Síntesis de monómeros

a) **1, 3, 5-tri(4-nitrofenil)benceno.**⁶ Se añaden 52 ml de tetracloruro de silicio (77,0 g, 0,45 mol) gota a gota sobre una suspensión enfriada a 0 °C de *p*-nitrobenzaldehído (25

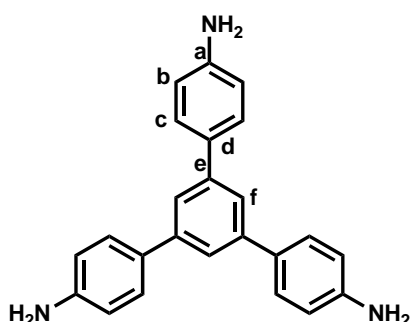


g, 0,15 mol) en etanol absoluto (150 ml), observando la formación de un precipitado amarillo y desprendimiento de ácido clorhídrico. A continuación se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 12 horas. Transcurrido ese tiempo, se deja que alcance temperatura ambiente y se

vierte sobre una mezcla de hielo-agua (1,25 l) y etanol (250 ml) y se deja agitando vigorosamente durante 20 minutos. El sólido amarillo intenso obtenido se filtra y se lava con N,N-dimetilformamida caliente (150 ml). Se filtra de nuevo y se seca a vacío a 90 °C durante 12 horas. Se obtiene un sólido amarillo pálido (21,8 g, 98% de rendimiento). La insolubilidad del compuesto solo permitió la siguiente caracterización:

- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ(ppm): 146,20 (C_a, C_e), 139,26 (C_d), 129,99 (C_c), 126,59 (C_f), 122,39 (C_b).
- MS (APCI negativo, *m/z*) calculado para C₂₄H₁₅N₃O₆: 441,1, encontrado: 441,1.
- Análisis elemental calculado para C₂₄H₁₅N₃O₆: C 65,31, H 3,43, N 9,52%.
Obtenido: C 65,43, H 3,57, N 9,20%.
- Punto de fusión > 350 °C.

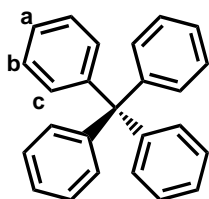
b) 1,3,5-tri(4-aminofenil)benceno.⁶ Se prepara una mezcla de 1,3,5-tri(4-nitrofenil)benceno (2,0 g, 4,53 mol), Pd/C (0,2 g, 10% en peso) y etanol absoluto (46



ml) y se calienta a reflujo. A continuación se añade gota a gota hidracina monohidratada ($\text{NH}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 10 ml, 136 mmol). Terminada la adición, se deja a reflujo 12 horas más. Pasado este tiempo, la reacción se filtra en caliente sobre Celita, eliminándose el catalizador, y se deja que la disolución alcance temperatura ambiente. Cuando la reacción se ha enfriado, precipita un sólido blanco cristalino. Se obtienen 1,12 g del producto (70% de rendimiento).

- $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO-d_6) $\delta(\text{ppm})$: 7,48 (m, 9H, H_c , H_f), 6,68 (d, 6H, H_b), 5,30 (s, 6H, N-H).
- $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, DMSO-d_6) $\delta(\text{ppm})$: 148,31 (C_a), 141,57 (C_e), 128,06 (C_d), 127,42 (C_c), 120,37 (C_f), 114,18 (C_b).
- MS (ESI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$: 351,2, encontrado: 351,5.
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C 82,02, H 6,02, N 11,96%.
Obtenido: C 82,30, H 6,21, N 11,85%.
- Punto de fusión: 265 °C.

c) Tetrafenilmetano.⁴ Se calienta una mezcla de cloruro de trifenilmetilo (18,36 g, 65,9 mmol) y anilina (16,58 g, 177 mmol) a 200 °C durante cinco minutos, obteniéndose un



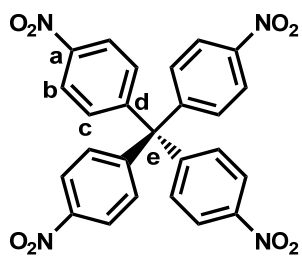
sólido de color granate que se enfría hasta temperatura ambiente.

Este sólido se tritura con el mortero hasta conseguir un tamaño de grano más fino y se trata con 100 ml de ácido clorhídrico 2 N y 90 ml de metanol. Esta suspensión se calienta a reflujo aproximadamente

10 minutos. A continuación se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente. El sólido violeta obtenido se filtra y se añaden 130 ml de etanol y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se enfría a -10 °C y se agregan 15 ml de nitrito de isoamilo. Después de agitar la mezcla durante unos treinta minutos se añaden 30 ml de ácido hipofosforoso al 50% a -10 °C. A continuación la mezcla se calienta a reflujo hasta que deje de burbujear, aproximadamente dos horas. Después de que la reacción alcance temperatura ambiente, el sólido de color marrón se separa por filtración y se lava con etanol y 1,4-dioxano y se recristaliza de una mezcla de 1,4-dioxano y etanol en una proporción 55/15. Se obtiene un sólido marrón cristalino (10,5 g, 50% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7,29 (m, 8H, H_b), 7,22 (m, 4H, H_a), 7,15 (m, 8H, H_c).
- Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₀: C 93,71, H 6,29%.
Obtenido: C 93,51, H 6,40%.
- Punto de fusión: 284 °C.

d) Tetra(*p*-nitrofenil)metano.⁴ Se añaden 5,0 g de tetrafenilmetano (15,6 mmol) en pequeñas porciones sobre 25 ml de ácido nítrico fumante a -10 °C con agitación

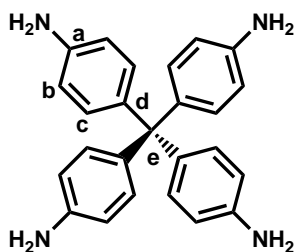


vigorosa y se deja agitando dos horas a -10 °C. A continuación, se añaden lentamente 8 ml de anhídrido acético y 17 ml de ácido acético glacial y se agita durante 1 hora. Finalmente, la mezcla de reacción se diluye con 30 ml más de ácido acético glacial. Se deja que la reacción alcance temperatura ambiente

y se observa como precipita un sólido de color amarillo. Se filtra, se lava con ácido acético, metanol y dietiléter y se recristaliza de tetrahidrofurano, obteniéndose un sólido cristalino amarillo pálido (5 g, 64% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 8,24 (d, 8H, H_c), 7,61 (d, 8H, H_b).
- ¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 151,39 (C_d), 146,46 (C_a), 131,85 (C_c), 124,18 (C_b), 65,65 (C_e).
- Análisis elemental calculado para C₂₅H₁₆N₄O₈: C 60,00, H 3,22, N 11,20%.
Obtenido: C 59,75, H 2,98, N 11,50%.
- Punto de fusión: 334 °C.

e) **Tetra(*p*-aminofenil)metano.**⁵ En un hidrogenador que contiene tetra(*p*-nitrofenil)metano (1 g, 1,99 mmol) y 40 ml de metanol se añade una pequeña cantidad



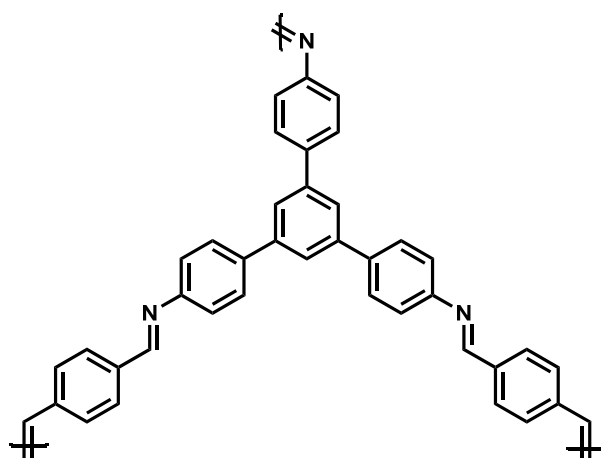
de Pd/C (0,1 g, 10 % en peso). Después de purgar 3 veces con H₂, la mezcla de reacción se deja agitando vigorosamente bajo 33 psi de presión de H₂ a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este tiempo se añaden 30 ml de tetrahidrofurano y se filtra sobre Celita.

Se elimina el disolvente a vacío y el crudo de reacción se purifica por columna cromatográfica (sílica gel) con una mezcla de diclorometano/metanol 9:1, obteniéndose un sólido amarillo pálido (0,52 g, 69% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 6,68 (d, 8H, H_c), 6,39 (d, 8H, H_b), 4,84 (s, 8H, N-H).
- ¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-d₆,) δ(ppm): 146,02 (C_d), 136,19 (C_a), 131,39 (C_c), 112,92 (C_b), 61,47 (C_e).
- MS (ESI, *m/z*) calculado para C₂₅H₂₄N₄: 380,2, encontrado: [M+H]⁺ 381,21.
- Análisis elemental calculado para C₂₅H₂₄N₄: C 78,92, H 6,36, N 14,36%.
Obtenido: C 79,10, H 6,80, N 15,02%.
- Punto de fusión: 208 °C.

2.3.2. Síntesis de polímeros

a) **POF-C_{3v}**: En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, refrigerante,



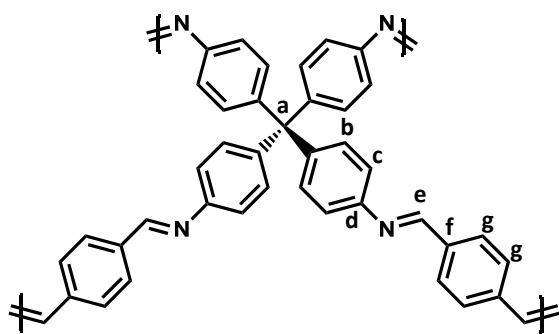
baño de silicona y atmósfera de nitrógeno, se añade 1, 3, 5-tri(4-aminofenil)benceno (0,40 g, 1,14 mmol) y dimetilsulfóxido anhidro (4,8 ml). La mezcla de reacción se calienta a 50 °C y después de 10 minutos de agitación se añade gota a gota una disolución de tereftalaldehído (0,23 g,

1,71mmol) y dimetilsulfóxido anhidro (2,3 ml; la concentración final de la reacción es de 0,48 M con respecto a los grupos amino). A continuación se aumenta la temperatura del baño lentamente hasta 180 °C. Después de 10 minutos precipita un sólido de color amarillo y la reacción se agita durante 48 horas más para completar la condensación. Después de este tiempo se para la agitación y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El precipitado formado se filtra, se lava con N,N-dimetilformamida anhidra (3 x 50 ml), tetrahidrofurano anhidro (3 x 50 ml) y diclorometano anhidro (3 x 50 ml). Se obtiene un sólido de color amarillo (0,60 g, 97% de rendimiento) que se seca a 120 °C/1mmHg durante 12 h.

➤ **POF-C_{3v}**

- Td_{onset} : 385 °C.
- BET: $S_{BET} = 438 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 3 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,072 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- FTIR (cm^{-1}): 3350-3200 (-N-H), 1699 (-C=O), 1610 (-C=N-).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_3$: C 87,11, H 4,46, N 8,46%.
Obtenido: C 83,40, H 4,86, N 7,93%.

b) POF-Th: En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, refrigerante,



baño de silicona y atmósfera de nitrógeno, se añade tetra(*p*-aminofenil)metano (0,50 g, 1,31 mmol) y dimetilsulfóxido anhidro (7,4 ml). La mezcla de reacción se calienta a 50 °C y después de 10 minutos de agitación, se

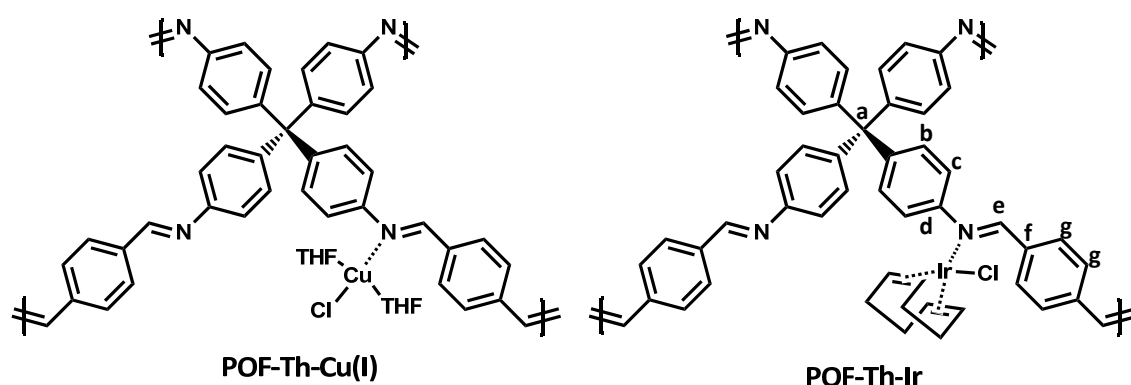
añade gota a gota una disolución de tereftalaldehído (0,35 g, 2,62 mmol) y dimetilsulfóxido anhidro (3,5 ml; la concentración final de la reacción es de 0,48 M con respecto a los grupos amino). A continuación se aumenta la temperatura del baño lentamente hasta 180 °C. Después de 10 minutos, precipita un sólido de color amarillo y la reacción se agita durante 48 horas más para completar la condensación. Después de este tiempo se para la agitación y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El precipitado formado se filtra, se lava con N,N-dimetilformamida anhidra (3 x 50 ml), tetrahydrofurano anhidro (3 x 50 ml) y diclorometano anhidro (3 x 50 ml). Se obtiene un sólido de color amarillo (0,73 g, 93% de rendimiento) que se seca a 120 °C/1 mmHg durante 12 h.

➤ **POF-Th**

- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) δ (ppm): 161 (C_e), 145 (C_d), 140-120 (C_b , C_f , C_g), 117 (C_c), 63 (C_a).
- BET: $S_{\text{BET}} = 410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $D_{\text{poro}} = 21 \text{ nm}$, $V_{\text{poro}} = 1,179 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.
- $T_{d_{\text{onset}}}$: 385 °C.
- UV-vis (nm): 280 y 350
- FTIR (cm^{-1}): 3350-3200 (-N-H), 1699 (-C=O), 1610 (-C=N-).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_4$: C 85,39, H 4,89, N 9,71%.
Obtenido: C 80,08, H 5,17, N 8,81%.

2.3.4. Síntesis de catalizadores heterogeneizados

a) **POFs-M (procedimiento general):** Una mezcla de 5,00 mg de la sal metálica correspondiente (CuCl_2 , CuCl o $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$) en tetrahidrofurano anhidro (15 ml) y 50 mg de material poroso (**POF-C_{3v}** o **POF-Th**), se agita a temperatura ambiente durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se centrifuga y el sólido que se separa se lava con tetrahidrofurano (4 x 5 ml), etanol (4 x 5 ml) y dietiléter (4 x 5 ml) para eliminar cualquier traza de sales que no haya reaccionado. A continuación el sólido se seca en un horno a 80 °C durante toda la noche obteniéndose en todos los casos un polvo de color marrón claro.



➤ **POF-Th-Cu(I):**

- 2,73% en peso de Cu(I).
- $T_{d_{onset}}$: 245 °C.
- BET: $S_{BET} = 309 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 25$, $V_{poro} = 1,428 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

➤ **POF-Th-Ir:**

- 2,70% en peso de Ir(I).
- $T_{d_{onset}}$: 285 °C.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 161 (C_e), 145 (C_d), 140-120 (C_b , C_f , C_g), 117 (C_c), 63 (C_a).
- BET: $S_{BET} = 172 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 18$, $V_{poro} = 0,544 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

2.3.5. Procedimientos para las reacciones de catálisis

a) Procedimiento general de las reacciones de ciclopropanación

Se preparó una suspensión de 20 mg del catalizador **POF-Th-Cu(I)** (10% molar, $8,60 \times 10^{-3}$ mmol del complejo organometálico, proporción catalizador/sustrato=1:10) y la olefina correspondiente (0,086 mmol) en 1 ml de diclorometano anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Tras 10 minutos de agitación vigorosa se añadió una disolución del diazocompuesto (EDA o PhEDA, 0,13 mmol) en 1 ml de diclorometano anhidro, ya sea gota a gota o más lentamente empleando una bomba de jeringa durante 2 h. Durante la reacción se observó el desprendimiento de nitrógeno junto con un cambio suave del color de la mezcla de reacción. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24-48 horas. La reacción se controló por cromatografía de gases empleando el siguiente método: temperatura del inyector: 230 °C, temperatura del detector: 250 °C. Los programas de rampa de horno empleados para el estireno fueron: 70 °C (3 min), 15 °Cmin⁻¹ a 200 °C (5 min). Los tiempos de retención observados fueron: 3,20 min para el diazoacetato de etilo, 3,82 min para el estireno, 5,47 min para el *n*-decano (referencia interna), 7,84 min para el maleato de dietilo, 8,02 min para el fumarato de dietilo, 10,91 isómero *cis* y 11,41 min isómero *trans*.

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se centrifugó y se separó de la fase líquida de la reacción, lavándolo y secándolo convenientemente para su posterior uso en las siguientes reacciones catalíticas.

b) Procedimiento general de las reacciones de hidrogenación

Las reacciones catalíticas de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor Autoclave Engineers, de 100 ml de capacidad, a 1500 rpm. Las conversiones y las selectividades se midieron mediante cromatografía de gases empleando el mismo método que en las reacciones de ciclopropanación. Todos los productos hidrogenados se identificaron inicialmente mediante el uso de muestras comerciales de los productos esperados.

El alqueno elegido (2,81 mmol) se introdujo en el reactor junto con un 0,1% molar del catalizador **POF-Th-Ir** (20 mg, $2,81 \times 10^{-3}$ mmol del complejo organometálico, proporción catalizador/sustrato=1:1000) y 40 ml de etanol absoluto. Después, el reactor se selló y se purgó tres veces con 2 bares de hidrógeno para eliminar los restos de aire en la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se agitó, se calentó a 40 °C, y el reactor se presurizó con H₂ a la presión requerida (2-4 bares). El progreso de la reacción se monitorizó por GC-MS. Cuando la reacción de hidrogenación terminó, el reactor fue despresurizado. Por último, el catalizador se centrifugó y separó de la disolución orgánica, se lavó y se secó para su posterior uso en otras reacciones.

c) Procedimiento general del reciclaje de los catalizadores heterogeneizados

Se centrifuga la mezcla de reacción al final de la misma y el residuo sólido (catalizador) se lava varias veces en el propio tubo de centrifuga con diferentes disolventes, como son diclorometano, tetrahidrofurano, etanol y dietiléter, para eliminar completamente cualquier producto o reactivo procedente del medio de reacción que haya podido quedar adsorbido en el material. Posteriormente el catalizador se seca a vacío a 80 °C y se utiliza de nuevo en otra reacción.

2.4. Conclusiones

- ✓ Se han conseguido preparar de forma sencilla y con buenos rendimientos poliiminas porosas (**POFs**) de diferente geometría con alta estabilidad térmica y química. Estos materiales presentan una superficie BET suficiente y un diámetro de poro adecuado para ser empleados como soportes para catalizadores.
- ✓ Se han preparado nuevos catalizadores heterogeneizados empleando como soportes los **POFs** y distintos metales de transición tales como Cu(II), Cu(I) e Ir(I). Los resultados obtenidos indicaron que la geometría tetraédrica es la más adecuada para obtención de estos catalizadores.
- ✓ Los derivados **POF-Th-Cu(I)** y **POF-Th-Ir** resultaron catalizadores heterogeneizados eficaces para reacciones de ciclopropanación e hidrogenación respectivamente.
- ✓ Los experimentos de reciclaje de estos catalizadores heterogeneizados demostraron que apenas perdían su actividad catalítica.

Bibliografía

1. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4570-4571.
2. Pandey, P.; Katsoulidis, A. P.; Eryazici, I.; Wu, Y.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T., Imine-linked microporous polymer organic frameworks. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4974-4979.
3. Ding, S. Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W. G.; Su, C. Y.; Wang, W., Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19816-19822.
4. Ganesan, P.; Yang, X.; Loos, J.; Savenije, T. J.; Abellon, R. D.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., Tetrahedral n-type materials: efficient quenching of the excitation of p-type polymers in amorphous films. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14530-14531.
5. Plietzsch, O.; Schilling, C. I.; Tolev, M.; Nieger, M.; Richert, C.; Muller, T.; Bräse, S., Four-fold click reactions: generation of tetrahedral methane- and adamantane-based building blocks for higher-order molecular assemblies. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 4734-4743.
6. He, Y.; Bian, Z.; Kang, C.; Cheng, Y.; Gao, L., Novel C₃-symmetrical triphenylbenzene-based organogelators with different linkers between phenyl ring and alkyl chain. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3553-3563.
7. Jiang, J. X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 8574-8578.
8. Dawson, R.; Laybourn, A.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Functionalized conjugated microporous polymers. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809-8816.
9. Stöckel, E.; Wu, X.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Clowes, R.; Campbell, N. L.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., High surface area amorphous microporous poly(aryleneethynylene) networks using tetrahedral carbon- and silicon-centred monomers. *Chemical Communications* **2009**, 212-214.
10. Jung, H. S.; Ko, K. C.; Lee, J. H.; Kim, S. H.; Bhuniya, S.; Lee, J. Y.; Kim, Y.; Kim, S. J.; Kim, J. S., Rationally designed fluorescence turn-on sensors: a new design strategy based on orbital control. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8552-8557.
11. Basa, P. N.; Bhowmick, A.; Schulz, M. M.; Sykes, A. G., Site-selective imination of an anthracenone sensor: selective fluorescence detection of barium (II). *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 7866-7871.

12. Yang, C. J.; Jenekhe, S. A., Conjugated aromatic polyimines. 2. Synthesis, structure, and properties of new aromatic polyazomethines. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180-1196.
13. Gad, A. M.; El-Dissouky, A.; Mansour, E. M.; El-Maghraby, A., Thermal stability of polymer complexes of acryloyl-p-chlorobenzoic hydrazide with some transition metal chlorides and acetates. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *71*, 267-272.
14. Salaün, J., Optically active cyclopropanes. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1247-1270.
15. Simmons, H. E.; Smith, R. D., A new synthesis of cyclopropanes. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 4256-4264.
16. Nozaki, H.; Moriuti, S.; Yamabe, M.; Noyori, R., Reactions of diphenyldiazomethane in the presence of bis(acetylacetonato) copper (II). Modified diphenylmethylenes reactions. *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 59-63.
17. Salomon, R. G.; Kochi, J. K., Copper(I) catalysis in cyclopropanations with diazo compounds. The role of olefin coordination. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 3300-3310.
18. Wittig, G.; Schwarzenbach, K., Über methylenierte metallhalogenide, I. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1961**, *650*, 1-20.
19. Shishilov, O. N.; Stromnova, T. A.; Cámpora, J.; Palma, P.; Cartes, M. A.; Martínez-Prieto, L. M., Palladium(II) carboxylates and palladium(I) carbonyl carboxylate complexes as catalysts for olefin cyclopropanation with ethyl diazoacetate. *Dalton Transactions* **2009**, 6626-6633.
20. Corma, A.; Iglesias, M.; Llabrés i Xamena, F. X.; Sánchez, F., Cu and Au metal-organic frameworks bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysts for alkene cyclopropanation reactions. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 9789-9795.
21. Xu, X.; Liu, P.; Lesser, A.; Sirois, L. E.; Wender, P. A.; Houk, K. N., Ligand effects on rates and regioselectivities of Rh(I)-catalyzed (5+2) cycloadditions: a computational study of cyclooctadiene and dinaphthocyclooctatetraene as ligands. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11012-11025.
22. Doyle, M. P., Catalytic methods for metal carbene transformations. *Chemical Reviews* **1986**, *86*, 919-939.
23. Alcón, M. J.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F., From homogeneous to heterogeneous catalysis: Zeolite supported metal complexes with C2-multidentate nitrogen ligands. Application as catalysts for olefin hydrogenation and cyclopropanation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *655*, 134-145.
24. Baskakov, D.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E.; Hoffmann, S. D., Chiral N-heterocyclic carbenes with restricted flexibility in asymmetric catalysis. *Organometallics* **2007**, *26*, 626-632.
25. Roseblade, S. J.; Pfaltz, A., Recent advances in iridium-catalysed asymmetric hydrogenation of unfunctionalised olefins. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 178-187.



CAPÍTULO 3

3.1. Antecedentes

3.2. Resultados y discusión

3.3. Parte experimental

3.4. Conclusiones

Bibliografía

3.1. Antecedentes

Los **PAFs** (del inglés Porous Aromatics Frameworks) son polímeros porosos formados exclusivamente por anillos aromáticos unidos entre sí mediante enlaces covalentes C-C. Este tipo de estructuras presenta una mayor estabilidad térmica y química que muchos de los materiales porosos descritos en la literatura, propiedades que los hacen adecuados como soportes para catalizadores. Aunque los polifenileno lineales se conocen desde los años 60,¹ los primeros **PAFs** se prepararon en el año 2008 por Weber y Thomas.² La síntesis de estos materiales (Figura 3.1) se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura catalizadas por Pd(0) y asistidas por MW (microondas), consiguiendo polímeros microporosos con superficies específicas entre 200 y 450 m²g⁻¹.

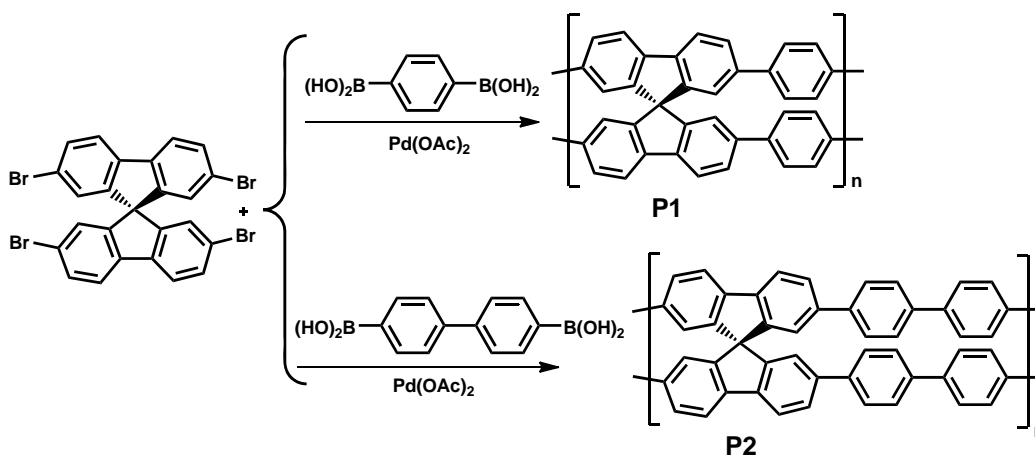


Figura 3.1: Esquema sintético de los primeros **PAFs**.

En 2009, este mismo grupo describió la síntesis de diversos **PAFs** a través de reacciones de acoplamiento tipo Yamamoto (Ni(0)), asistidas también por MW, entre monómeros tri y tetrabromo funcionalizados, empleando bipyridina como base, que dieron lugar a materiales con mayores áreas superficiales que los anteriores, hasta 1275 m²g⁻¹ (Figura 3.2).³

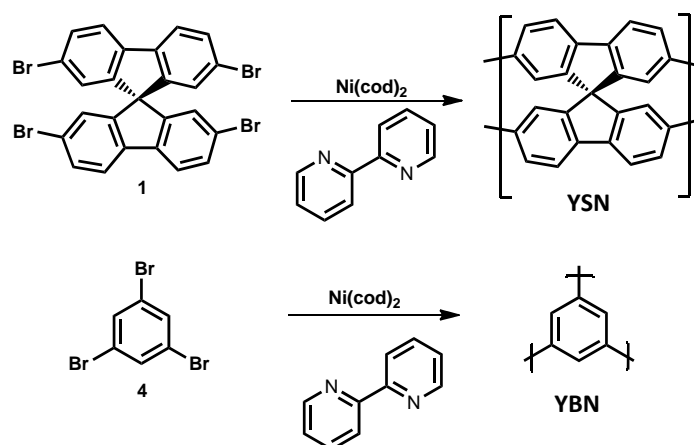


Figura 3.2: Esquema sintético de PAFs vía Yamamoto.

Poco después, estos materiales fueron preparados empleando las mismas reacciones de acoplamiento pero en disolución (al menos en la primera fase de la reacción), consiguiéndose mayores áreas superficiales. De hecho, las áreas superficiales más altas conocidas pertenecen a polímeros preparados en disolución, empleando monómeros con geometría tetraédrica, como el *p*-tetrabromofenilmetano (Figura 3.3). Este material poroso denominado **PAF-1** mostró una superficie específica excepcionalmente alta de $5600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro menor de 2 nm .⁴

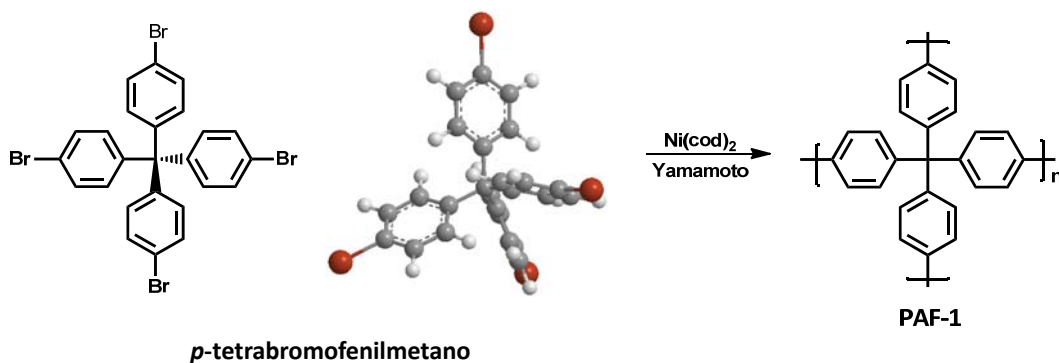


Figura 3.3: Homoacoplamiento vía Yamamoto del *p*-tetrabromofenilmetano.

Este material presentó una gran capacidad para adsorber CO_2 ($29,50 \text{ mmol g}^{-1}$ a 40 bar) y vapores orgánicos como benceno ($16,74 \text{ mmol g}^{-1}$) y tolueno ($14,73 \text{ mmol g}^{-1}$), resultados que lo hacen un material muy atractivo para almacenamiento y separación de gases.

Aunque se pueden encontrar muchos trabajos en la literatura en los que se describe el uso de estos materiales en almacenamiento y separación de gases, apenas se ha explorado su uso en catálisis heterogénea. Entre los materiales más parecidos a los **PAFs** se encuentra un **CMP** que tiene una porfirina de hierro incorporada en su esqueleto (**FeP-CMP**, Figura 3.6). Este material se sintetizó mediante una reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura en disolución en presencia de Pd(0) como catalizador y en condiciones básicas, consiguiendo un polímero microporoso con un área superficial de $1270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁷

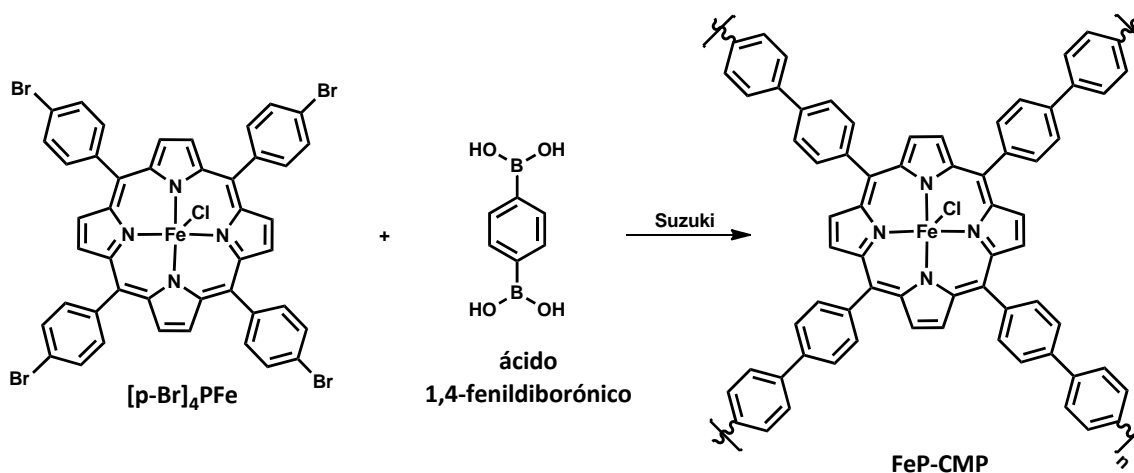


Figura 3.6: Esquema sintético de FeP-CMP.

El **FeP-CMP** resultó ser muy activo, selectivo y reciclable en reacciones de oxidación de sulfuros a los sulfóxidos correspondientes, empleando oxígeno molecular.

Por ello, a la vista de estos antecedentes, en este capítulo se ha abordado la síntesis de **PAFs** usando el método de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura asistido por MW, que presenta las siguientes ventajas: a) tiempos de reacción cortos y b) buena reproducibilidad. Se han usado únicamente monómeros tetrafuncionalizados ya que proporcionan redes tetraédricas 3D, con áreas superficiales mayores que las redes planas 2D.

3.2. Resultados y Discusión

Debido a la extensión de este capítulo los resultados obtenidos se han estructurado en las siguientes partes:

3.2.1. Preparación de los PAFs

3.2.2. Funcionalización de los PAFs

3.2.2.1. Post-funcionalización

a) **PAFs** monofuncionalizados

b) **PAFs** bifuncionalizados

3.2.2.2. Monómero funcionalizado

3.2.3. Aplicación en catálisis heterogénea

3.2.3.1. Reacciones ácido/base

a) **PAFs** monofuncionalizados

b) **PAFs** bifuncionalizados

3.2.3.2. Reacciones catalizadas por complejos metálicos heterogeneizados sobre los **PAFs**

3.2.1. Preparación de los PAFs

Para la preparación de estos materiales se sintetizaron monómeros tetrabromo y tetrayodo funcionalizados, derivados del tetrafenilmetano (**TPM**) y del 9,9'-espirobifluoreno (**SPF**) (Figura 3.7).

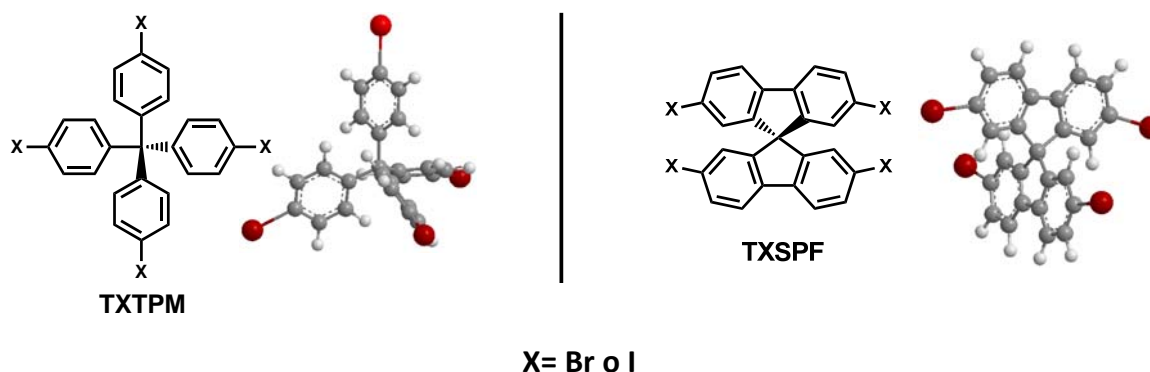


Figura 3.7: Estructura de los monómeros empleados para la síntesis de los **PAFs**.

Los monómeros, tetraquis(4-bromofenil)metano (**TBrTPM**) y tetraquis(4-yodofenil)metano (**TITPM**) se sintetizaron empleando métodos similares a los descritos en la bibliografía.^{8, 9} En primer lugar se sintetizó el tetrafenilmetano (**TPM**) por reacción de cloruro de trifenilmetilo con anilina y nitrito de isoamilo. Este derivado se hizo reaccionar con bromo para obtener el **TBrTPM** y con una mezcla de yodo y [bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno en tetracloruro de carbono para obtener el **TITPM** (Figura 3.8).

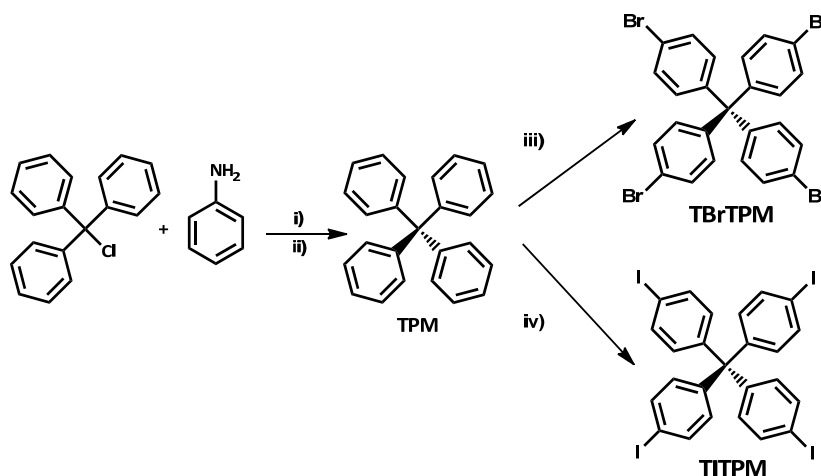


Figura 3.8: Esquema sintético de los monómeros derivados del **TPM**. Condiciones de reacción: i) Δ , ii) nitrito de isoamilo, iii) Br_2 y iv) I_2 , $\text{Ph-I-(OCOCF}_3)_2$.

El 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-espirobifluoreno (**TBrSPF**) se sintetizó por reacción del 9,9'-espirobifluoreno (**SPF**) con bromo y una cantidad catalítica de tricloruro de hierro,¹⁰ y el 2,2',7,7'-tetrayodo-9,9'-espirobifluoreno (**TISPF**) por reacción del **SPF** con yodo y [bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (Figura 3.9).¹¹

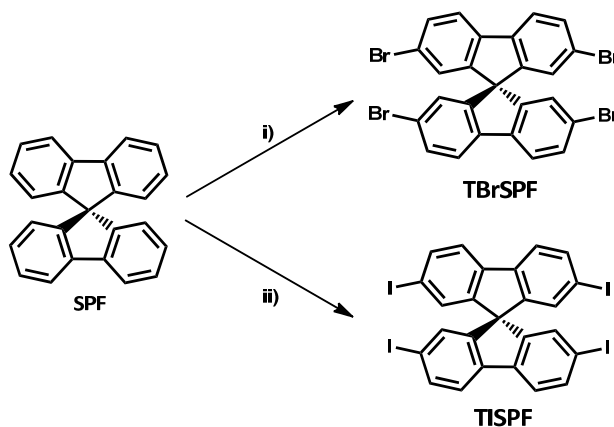


Figura 3.9: Esquema sintético de los monómeros derivados del **SPF**. Condiciones de reacción: i) Br_2 , FeCl_3 y ii) I_2 , $\text{Ph-I}(\text{OCOCF}_3)_2$.

La síntesis de los **PAFs** se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura catalizadas por $\text{Pd}(0)$ en condiciones básicas, entre los diferentes monómeros tetrafuncionalizados y ácidos *p*-fenildiborónicos. Todas las reacciones se realizaron en un horno de microondas, empleando un método similar al descrito por Weber y Thomas², en dos etapas: i) calentamiento de la mezcla de reacción a 75w de potencia hasta alcanzar 12 bares de presión y posterior enfriamiento durante 30 segundos y ii) calentamiento de la reacción a 145 °C durante 10 minutos a 75w y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. Se obtuvieron en todos los casos sólidos, que se filtraron, se lavaron con disolventes orgánicos como diclorometano, tetrahidrofurano y dietiléter, y se secaron a vacío toda la noche a 200 °C.

En primer lugar se realizó un estudio comparativo de los polímeros porosos obtenidos para ambas familias, **TPM** y **SPF**, en función del monómero tetraédrico de partida (bromado o yodado) haciéndolos reaccionar con ácido 1,4-fenildiborónico (Figura 3.10).

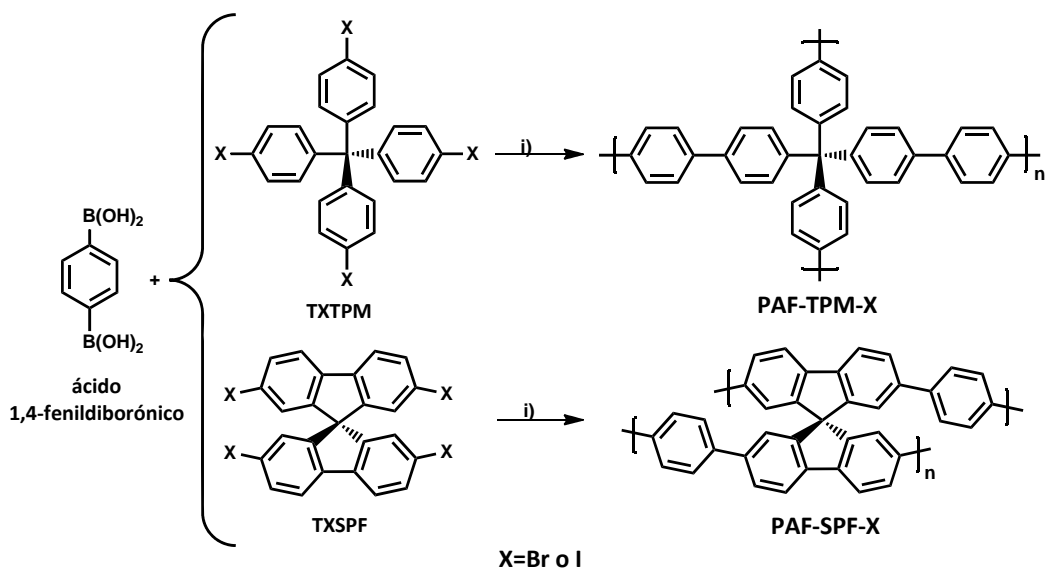


Figura 3.10: Esquema sintético de los **PAFs** derivados del **TPM** y del **SPF**, condiciones de reacción: i) Pd(OAc)₂, Na₂CO₃, PPh₃, DMF/H₂O (4:1), 145 °C, MW (75w).

Todos los polímeros se obtuvieron con rendimientos superiores al 95%, como sólidos de aspecto similar, de grano fino, baja densidad e insolubles en todo tipo de disolventes. Se realizaron varias síntesis del mismo material (de cada polímero) y se comprobó que las superficies específicas obtenidas eran bastante similares. Por lo tanto, y para obtener cantidades suficientes y caracterizarlos correctamente, se combinaron los sólidos resultantes de al menos 5 reacciones.

La caracterización estructural de los **PAFs** se llevó a cabo mediante ¹³C-RMN de sólidos, análisis elemental, EDX y FTIR.

Los espectros de ¹³C-RMN de sólidos obtenidos para las dos familias de materiales sintetizados se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12:

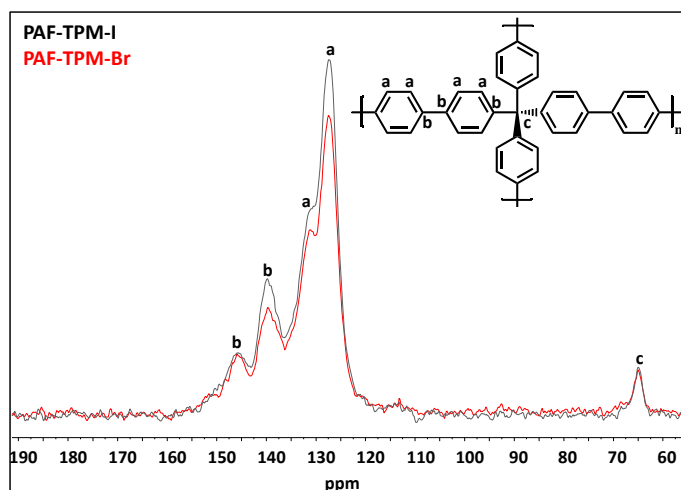


Figura 3.11: Comparación de los espectros de ^{13}C -RMN de sólidos de los **PAF-TPM-X**.

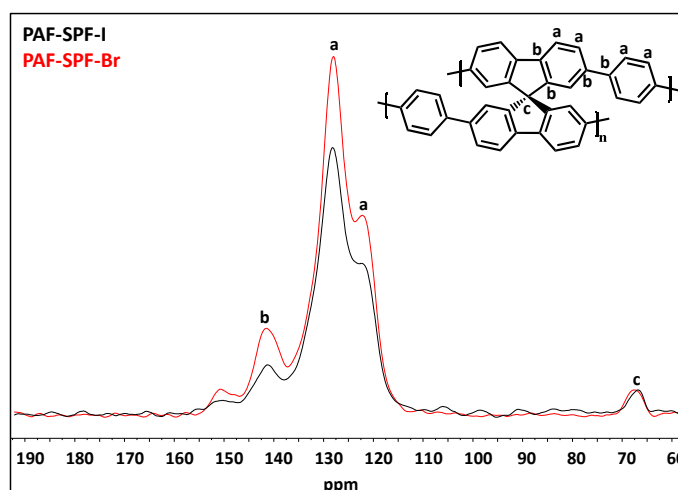


Figura 3.12: Comparación de los espectros de ^{13}C -RMN de sólidos de los **PAF-SPF-X**.

Como se observa en la Figura 3.11, los espectros de los **PAFs** derivados del **TPM** mostraron un pico a 65 ppm correspondiente al carbono cuaternario alifático y dos grupos de señales, entre 120 y 135 ppm correspondiente a los carbonos aromáticos -CH=, y entre 135 y 150 ppm asignado a los carbonos aromáticos cuaternarios. En los espectros de los **PAFs** derivados del **SPF** (Figura 3.12) se pueden ver señales similares, con un pico a 68 ppm debido al carbono cuaternario espiránico, dos señales intensas a 120 y 130 ppm atribuidas a los carbonos aromáticos -CH= y un pico a 142 ppm asignado a los carbonos aromáticos cuaternarios. La similitud entre los espectros de los polímeros derivados de monómeros bromados o yodados nos indicó que los materiales sintetizados presentaban una estructura química idéntica, independientemente del monómero empleado.

Los espectros de FTIR de estos materiales (Figuras 3.13 y 3.14) mostraron las bandas típicas de compuestos aromáticos alrededor de 3000 y 1590 cm^{-1} , debidas a vibraciones ($=\text{CH}$) y dobles enlaces aromáticos ($\text{C}=\text{C}$), respectivamente.

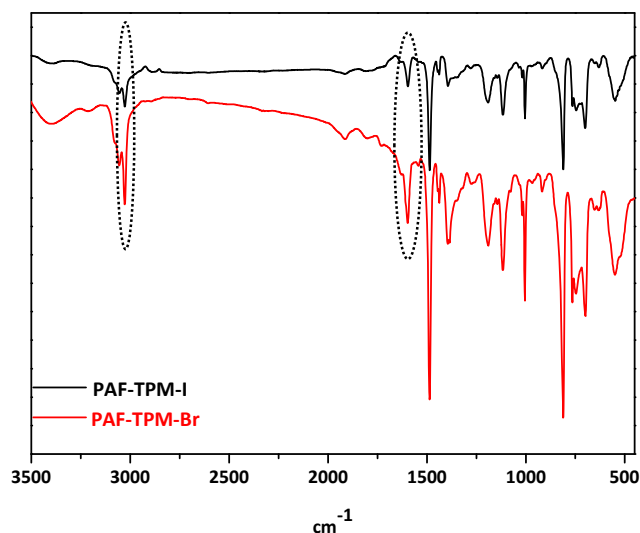


Figura 3.13: Espectro de FTIR de los PAFs derivados de TPM.

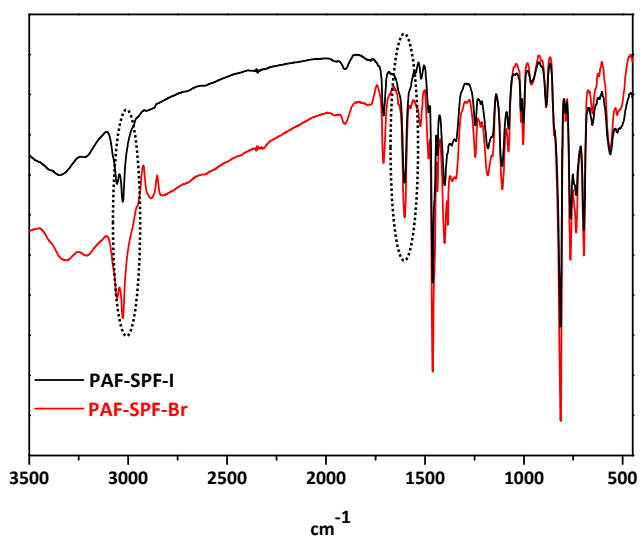


Figura 3.14: Espectro de FTIR de los PAFs derivados de SPF.

A primera vista, la banda a 1080 cm^{-1} se podría asignar a los enlaces $\text{C}-\text{Br}$, lo que indicaría la presencia bromo en terminaciones de cadena sin reaccionar, y la banda de 650 cm^{-1} se podría atribuir a los enlaces $\text{C}-\text{I}$ correspondientes a yodo también sin reaccionar. Sin embargo, superponiendo y comparando los espectros de los polímeros se comprobó que eran idénticos, por lo que estas bandas no se pueden asignar a las vibraciones de estos enlaces, y se confirma que se trata de materiales con la misma estructura.

Mediante análisis elemental (Tabla 3.1) se intentó determinar el contenido de carbono e hidrógeno de estas redes poliméricas, pero los resultados obtenidos no se ajustaron a los calculados teóricamente, observándose porcentajes de carbono mucho menores de lo esperado. Este comportamiento ha sido observado previamente para este tipo de materiales,^{2, 12} y se atribuye a la alta reticulación y estabilidad térmica del material, que dificulta su total carbonización. A pesar de que por espectroscopía de FTIR no se podía confirmar la presencia de halógenos, ya que las señales se solapaban con muchas del esqueleto del polímero, los resultados de los análisis elementales mostraron la presencia de restos de bromo y de yodo sin reaccionar. A la vista de estos resultados, se realizaron medidas de EDX (Tabla 3.1) para corroborar, aunque de forma semicuantitativa, la presencia de halógenos y comparar con los valores obtenidos mediante análisis elemental.

Tabla 3.1: Resultado de los análisis elementales y EDX de los **PAFs**.

Polímero	Calculado		Experimental (A.E)			EDX	
	%C	%H	%C	%H	%Br/I	%C	%Br/I
PAF-TPM-Br	94,87	5,17	84,06	5,18	3,05/0	89,57	1,81/0
PAF-TPM-I	94,87	5,17	82,97	5,17	0/2,82	92,47	0/1,20
PAF-SPF-Br	95,69	4,31	84,81	4,46	2,08/0	90,69	2,04/0
PAF-SPF-I	95,69	4,31	87,04	4,38	0/<1,0	92,03	0/0,85

Los resultados obtenidos con estas técnicas muestran que quedan pequeños restos de grupos funcionales sin reaccionar en todas las muestras.

La estabilidad térmica de los polímeros se evaluó por TGA, realizando medidas bajo atmósferas de nitrógeno y de aire. Las muestras se secaron a vacío durante 12 horas a 150 °C, para eliminar los disolventes ocluidos. Los termogramas obtenidos para los **PAFs** bajo atmósfera inerte (nitrógeno) (Figuras 3.15 y 3.16), muestran un comportamiento similar, con un alto porcentaje de residuo a 800 °C.

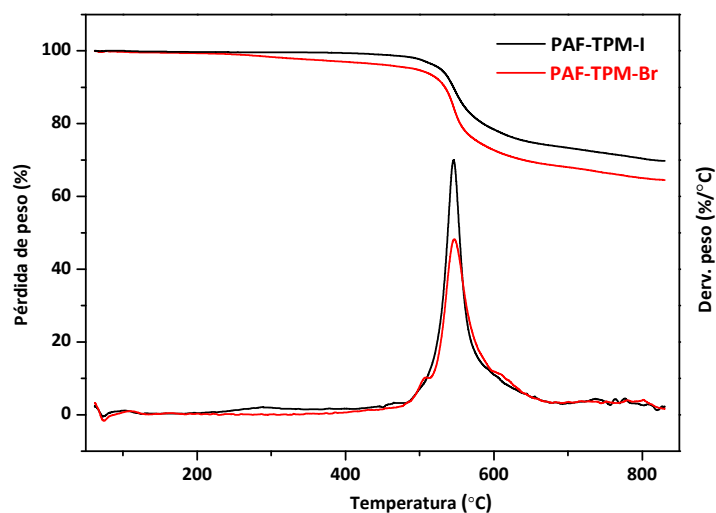


Figura 3.15: Termogramas en atmósfera de nitrógeno de los PAFs derivados del TPM.

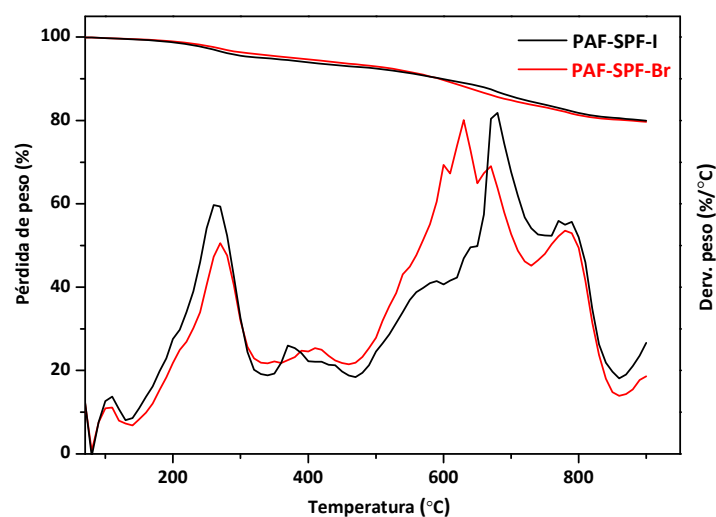


Figura 3.16: Termogramas en atmósfera de nitrógeno de los PAFs derivados del SPF.

Sin embargo, en atmósfera oxidante (aire) (Figuras 3.17 y 3.18), la degradación es completamente diferente.

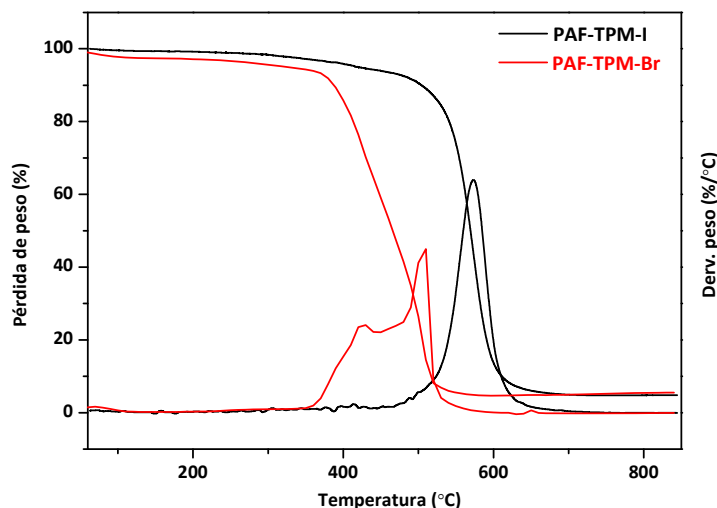


Figura 3.17: Termogramas en atmósfera de aire de los **PAFs** derivados del **TPM**.

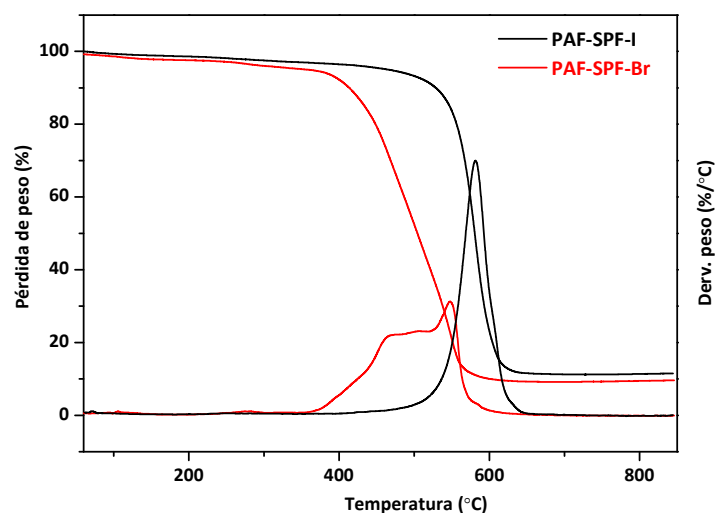


Figura 3.18: Termogramas en atmósfera de aire de los **PAFs** derivados del **SPF**.

Puede observarse que los **PAFs** derivados de los monómeros bromados muestran un patrón de descomposición en varios pasos, que se inicia a menor temperatura, mientras que los preparados a partir de los monómeros yodados se degradan en una única etapa. Estos resultados se pueden atribuir a que, en general, los monómeros bromados son menos reactivos que los yodados en reacciones de acoplamiento de Suzuki, lo que pudo frenar el crecimiento de las redes poliméricas **PAF-TMP-Br** y **PAF-SPF-Br**, quedando en estos materiales cadenas laterales sin entrecruzar. Esto nos indica que **PAF-TMP-Br** y **PAF-SPF-Br** son materiales probablemente más irregulares, con menor grado de entrecruzamiento y con más ramificaciones libres que sus análogos, **PAF-TMP-I** y **PAF-SPF-I**.

Con el fin de encontrar posibles diferencias estructurales entre estos polímeros se realizaron medidas de difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) (Figuras 3.19 y 3.20).

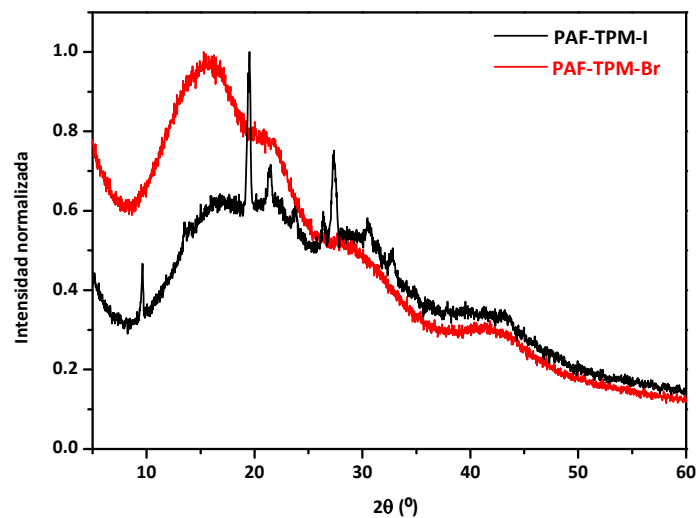


Figura 3.19: Difractogramas de WAXS de los PAFs derivados del TPM.

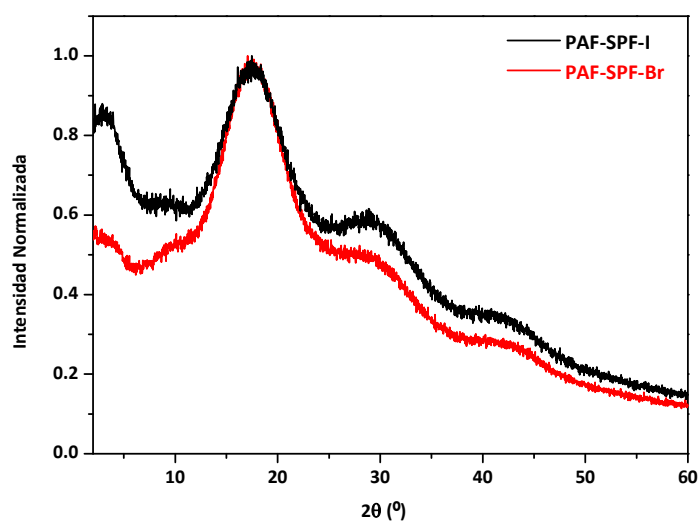


Figura 3.20: Difractogramas de WAXS de los PAFs derivados del SPF.

En el caso de los **PAFs** derivados del **TPM**, los difractogramas nos mostraron que se ordenaban de manera diferente. El **PAF-TPM-Br** resultó ser amorfo mientras que el **PAF-TPM-I** mostró unos pequeños picos de cristalinidad atribuidos a una posible ordenación parcial en la estructura del material. Sin embargo, los **PAFs** derivados de **SPF** no mostraron apenas diferencias, y ambos materiales resultaron amorfos.

La porosidad de estos materiales se determinó por medidas de adsorción de nitrógeno a 77K (Figuras 3.21 y 3.22).

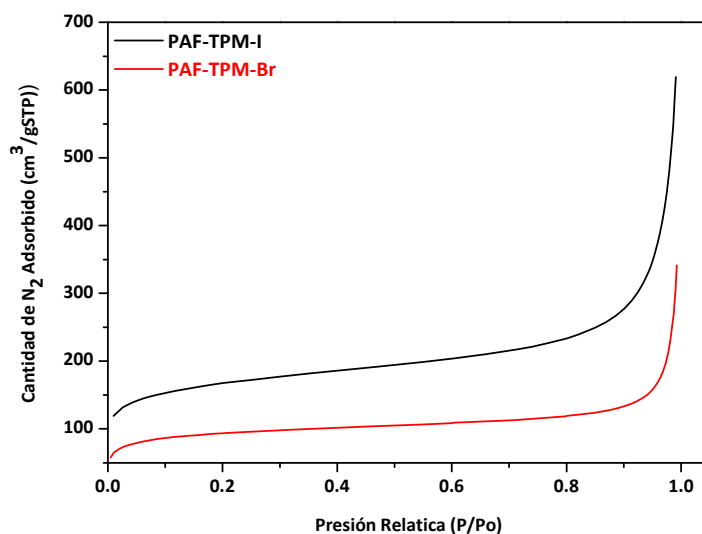


Figura 3.21: Isothermas de adsorción de N_2 de los **PAFs-TPM**.

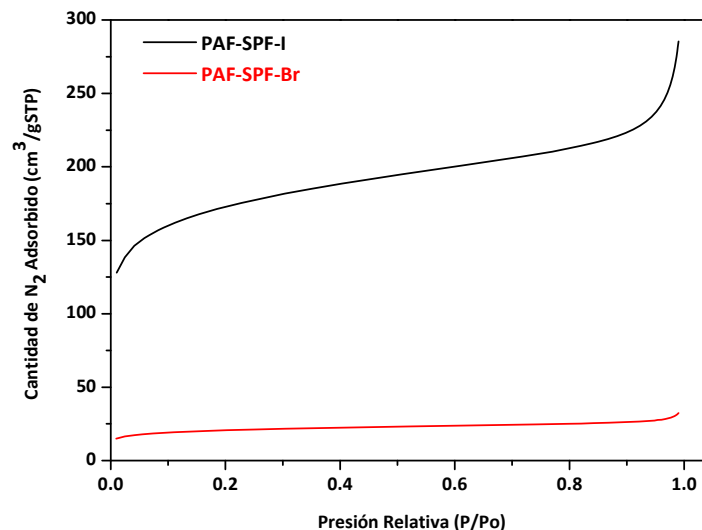


Figura 3.22: Isothermas de adsorción de N_2 de los **PAFs-SPF**.

Las isothermas de adsorción de los materiales derivados del **TPM** presentan una forma similar, tratándose de materiales fundamentalmente mesoporosos con un parte micro y macroporosa. En los dos casos, la adsorción es mayor para los derivados yodados que para los bromados. En el caso de los derivados de **SPF** la diferencia es mucho más notoria, observándose dos isothermas de adsorción diferentes. Las isothermas de adsorción muestran que el material derivado del monómero bromado es mayoritariamente microporoso, y el preparado a partir del monómero yodado es mesoporoso con una parte micro y macroporosa.

En la Tabla 3.2 se resumen los datos de porosidad de estos materiales.

Tabla 3.2: Parámetros de porosidad de los **PAFs**.

Polímero	S_{BET} (m²g⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro(cm³g⁻¹)
PAF-TPM-Br	312	6,7	0,528
PAF-TPM-I	565	6,0	0,883
PAF-SPF-Br	407	6,5	0,168
PAF-SPF-I	580	2,9	0,422

Todos los materiales presentaron áreas superficiales superiores a 300 m²g⁻¹. Hay que indicar que las distribuciones de tamaños de poros fueron muy anchas para todos ellos, por lo que el diámetro de poro promedio no es un dato demasiado fiable a tener en cuenta a la hora de compararlos. Sin embargo, los monómeros yodados proporcionaron materiales con superficies específicas claramente superiores a las obtenidas con los monómeros bromados. Estos resultados nos indican de nuevo que los materiales sintetizados a partir de monómeros yodados favorecen el crecimiento de la red.

Por último se registraron imágenes de SEM (Figura 3.23) para observar la textura que presentaban los materiales.

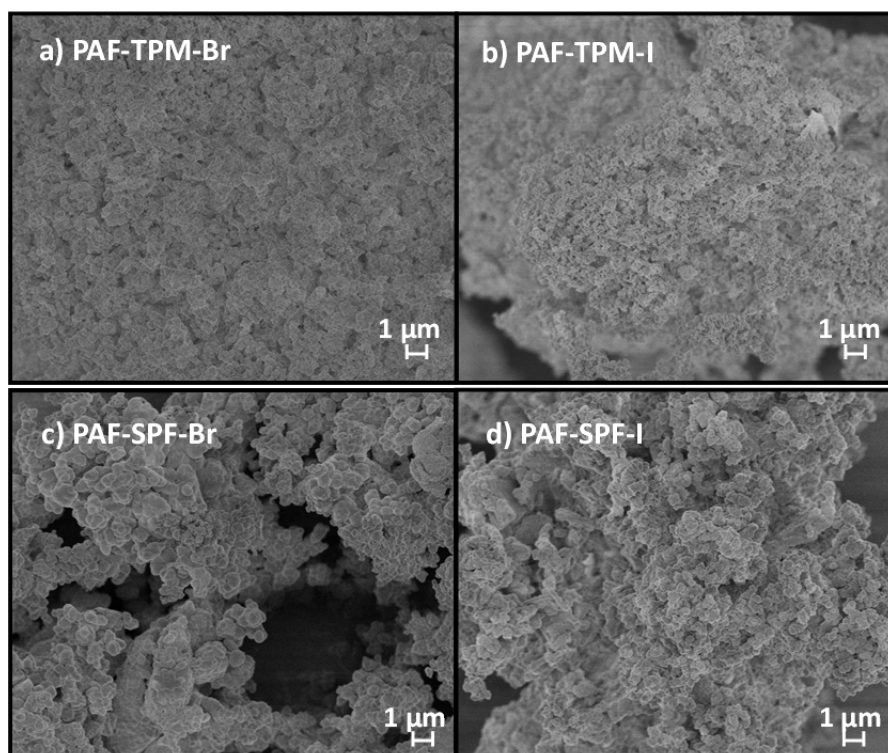


Figura 3.23: Imágenes de SEM de los **PAFs**: derivados del **TPM** (arriba, **a** y **b**) y derivados del **SPF** (abajo, **c** y **d**).

Todos los materiales sintetizados presentaron una morfología muy similar, caracterizada por la presencia de partículas esféricas aglomeradas, similares a las de otros polímeros porosos descritos en la literatura.¹³

A la vista de estos resultados, todos los **PAFs** sintetizados presentan buenas propiedades para su empleo como soportes para catalizadores, como son la alta estabilidad térmica, la insolubilidad en todo tipo de disolventes, una superficie específica suficiente y tamaños de poro adecuados para que los reactivos logren llegar al centro catalítico. Además, presentan una ventaja añadida, que es la facilidad de incorporar grupos funcionales a su red polimérica, bien por postfuncionalización del material poroso mediante sustitución electrófila aromática (SEA) o bien por incorporación de un grupo funcional adecuado en uno de los monómeros. Estas dos vías se han abordado en esta tesis doctoral con el fin de conseguir materiales funcionalizados adecuados para la catálisis heterogénea. Los grupos funcionales elegidos fueron grupos sulfónicos, por su acidez, y grupos amino, por su basicidad y posibilidad de formar ligandos.

3.2.2. Funcionalización de los PAFs

3.2.2.1. Post-funcionalización

Una posible modificación post-síntesis de este tipo de materiales ha sido descrita recientemente por el grupo de Zhou, quienes prepararon materiales sulfonados y posteriormente litiados (Figura 3.24) para su empleo en absorción de CO_2 .¹⁴

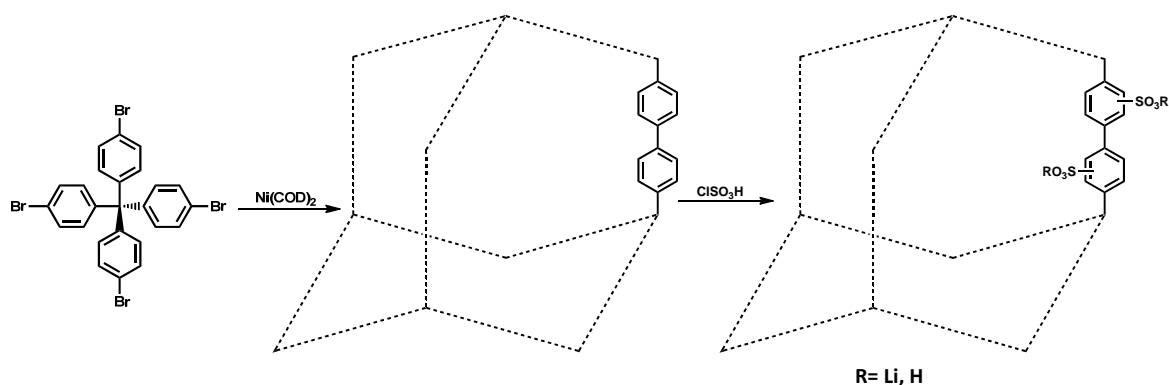


Figura 3.24: Síntesis de un PAF postfuncionalizado.

a) PAFs monofuncionalizados

Se prepararon materiales monofuncionalizados con grupos amino o ácido sulfónico, para utilizarlos como catalizadores heterogéneos básicos o ácidos respectivamente. El PAF de partida seleccionado fue el PAF-TPM-Br, que a partir de ahora denominaremos PAF-TPM, por disponer de una cantidad suficiente que nos permitiera realizar un estudio catalítico completo. El PAF-TPM-I podría ser postfuncionalizado y empleado en catálisis heterogénea de igual modo.

Los grupos sulfónico se han introducido por tratamiento del PAF-TPM con ácido clorosulfónico a reflujo en cloroformo (Figura 3.25). Los grupos amino se han incorporado en dos etapas, nitración del PAF-TPM con ácido nítrico en trifluoroacético, obteniéndose el PAF-TPM- NO_2 , y reducción de los grupos nitro con cloruro de estaño(II) dihidratado formándose el PAF-TPM- NH_2 (Figura 3.26).

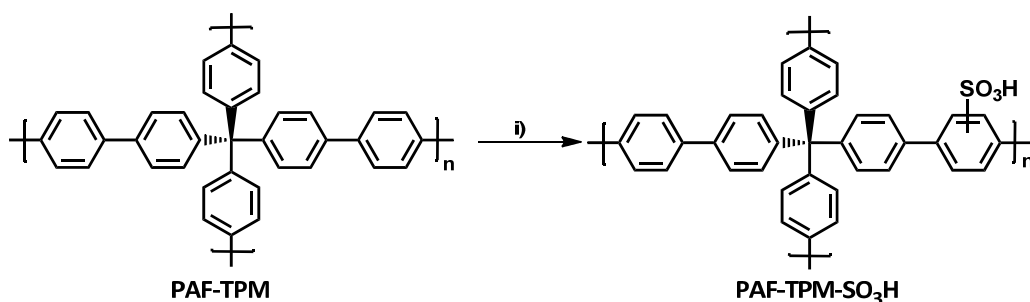


Figura 3.25: Síntesis del **PAF-TPM-SO₃H**, condiciones de reacción: i) HSO₃Cl, CHCl₃, Δ.

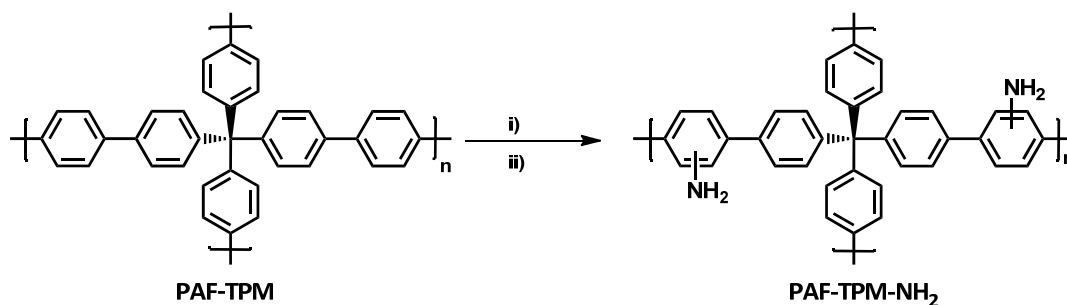


Figura 3.26: Síntesis del **PAF-TPM-NH₂**, condiciones de reacción: i) HNO₃, TFA, t.a., ii) SnCl₂.2H₂O.

La posición de estos grupos no se conoce con exactitud, pero por reactividad se espera que estén ubicados preferentemente en los fenilos más activados.

A pesar de que los resultados obtenidos mediante análisis elemental (Tabla 3.4) son poco fiables, debido a la dificultad para pirolizar completamente estos materiales, el porcentaje de N y S nos confirma la presencia de grupos nitro/amino y sulfónico en el polímero, y permite cuantificar un número aproximado de estos grupos funcionales por unidad repetitiva del material.²

Tabla 3.4: Resultados de los análisis elementales de los **PAFs-TPM** funcionalizados.

Polímero	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)	%S (exp./cal.)
PAF-TPM-SO ₃ H	71,40/81,02 ^(a)	4,73/4,38 ^(a)	-	6,04/5,84 ^(a)
PAF-TPM-NO ₂	72,79/79,57 ^(b)	4,09/3,94 ^(b)	4,58/5,02 ^(b)	-
PAF-TPM-NH ₂	77,88/89,16 ^(c)	5,36/5,22 ^(c)	4,69/5,62 ^(c)	-

(a) Calculado para un grupo sulfónico por unidad repetitiva.

(b) Calculado para dos grupos nitro por unidad repetitiva.

(c) Calculado para dos grupos amino por unidad repetitiva.

El porcentaje de azufre obtenido, indicó que el **PAF-TPM-SO₃H** contenía un grupo sulfónico por unidad repetitiva del polímero (1,88 mmolg⁻¹). El porcentaje de nitrógeno del **PAF-TPM-NO₂**, era equivalente a 1,6 grupos nitro por cada unidad repetitiva del material (3,30 mmolg⁻¹) y la cantidad de nitrógeno hallada para el **PAF-TPM-NH₂**, fue similar a del material nitrado, y correspondía a 1,7 grupos amino por unidad repetitiva (3,35 mmolg⁻¹). De acuerdo con estos resultados, y para simplificar el dibujo de las estructuras, se establece que se incorpora un grupo sulfónico y dos grupos nitro o amino por unidad repetitiva.

Los **PAFs-TPM** monofuncionalizados se caracterizaron por ¹³C-RMN de sólidos, FTIR, TGA y SEM.

El espectro de FTIR del **PAF-TPM-SO₃H** (Figura 3.27) mostró las bandas características del grupo sulfónico, entre 1224 y 1124 cm⁻¹.

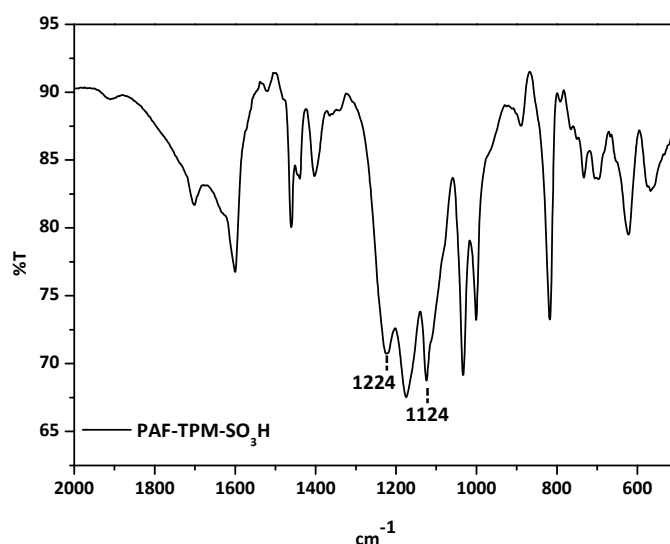


Figura 3.27: Espectro de FTIR del **PAF-TPM-SO₃H**.

Las señales de los grupos nitro en el **PAF-TPM-NO₂** se observaron a 1529 y 1344 cm⁻¹ (Figura 3.28a). Tras la reducción de los grupos nitro a amino, estas bandas desaparecieron y emergieron las bandas típicas de este grupo, entre 3450 y 3350 cm⁻¹ (NH₂) y a 1617 cm⁻¹ (N-H), confirmándose la formación del **PAF-TPM-NH₂** (Figura 3.28b).

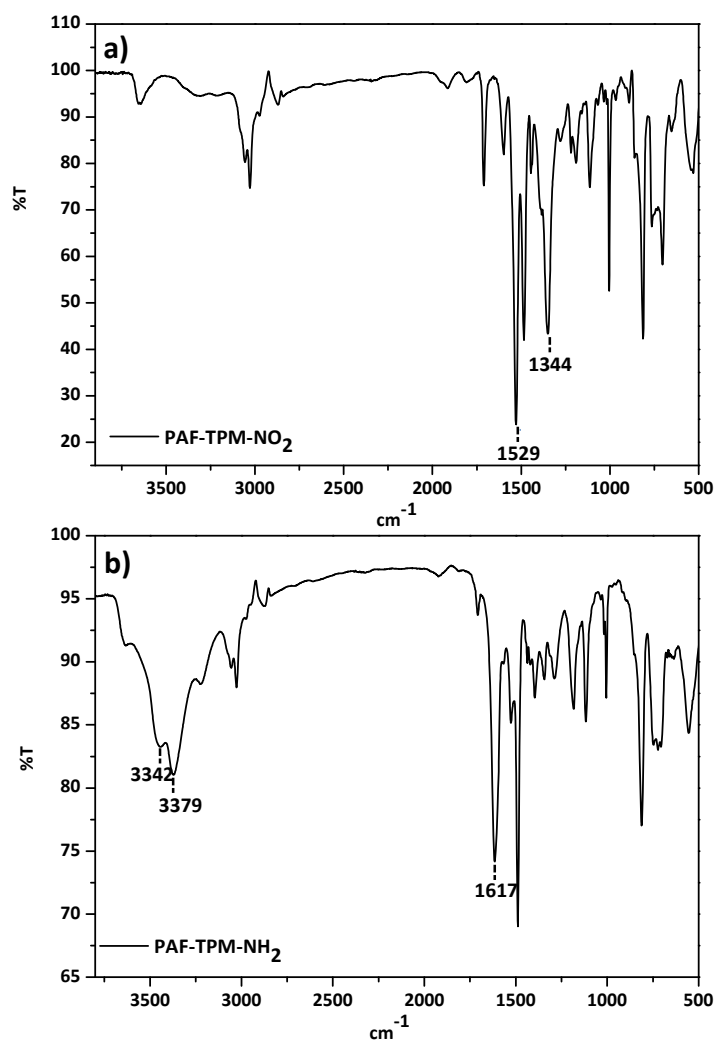


Figura 3.28: Espectros de FTIR del **PAF-TPM-NO₂** (a) y del **PAF-TPM-NH₂** (b).

Los espectros de ¹³C-RMN de ambos polímeros, **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂**, fueron similares al del material inicial **PAF-TPM**, no pudiendo distinguirse los átomos de carbono unidos a grupos ácidos o básicos. Sin embargo, se encontraron algunas diferencias entre los termogramas obtenidos en atmósfera oxidante.

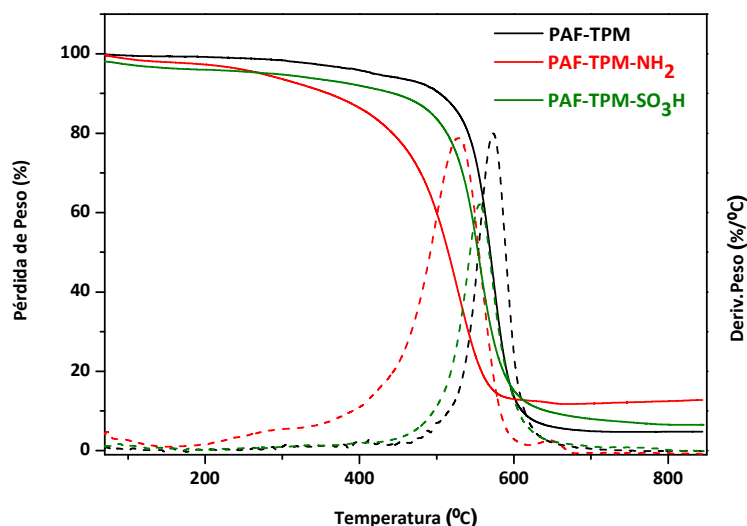


Figura 3.29: Termogramas en atmósfera de aire de los **PAFs-TPM**.

La incorporación de grupos amino o sulfónico reduce ligeramente la estabilidad térmica del material, siendo la disminución más acusada en el caso del material aminofuncionalizado. Todos los materiales presentaron una degradación en una única etapa con temperaturas de descomposición superiores a 350 °C (Figura 3.29).

Las propiedades porosas se determinaron mediante medidas de adsorción de nitrógeno.

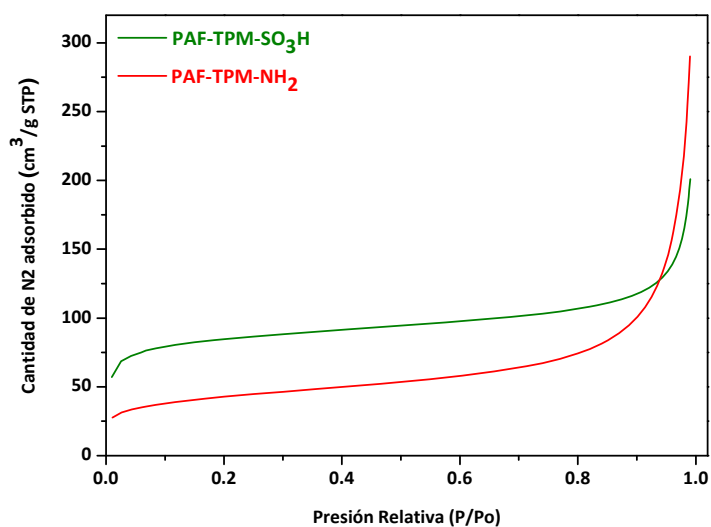


Figura 3.30: Isotermas de adsorción de nitrógeno de los **PAFs-TPM** funcionalizados.

Tanto el **PAF-TPM-SO₃H** como el **PAF-TPM-NH₂** mostraron isotermas características de materiales mesoporosos, manteniéndose el mismo carácter del **PAF-TPM**. Los materiales funcionalizados experimentaron una disminución del área superficial, obteniéndose valores de 281 m²g⁻¹ en el material sulfonado y 148 m²g⁻¹ en el funcionalizado con grupos amino (Tabla 3.5).

Tabla 3.5: Parámetros de porosidad de los **PAFs-TPM**.

Polímero	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
PAF-TPM	312	6,7	0,528
PAF-TPM-SO₃H	282	9,1	0,223
PAF-TPM-NH₂	148	16,7	0,446

Mediante WAXS se observó que ambos materiales funcionalizados mantenían la misma naturaleza amorfa que el material de partida.

También se prepararon y caracterizaron los materiales monofuncionalizados derivados del **PAF-SPF-I**, que se denominará **PAF-SPF** a partir de ahora, en las mismas condiciones que los derivados de **PAF-TPM**.

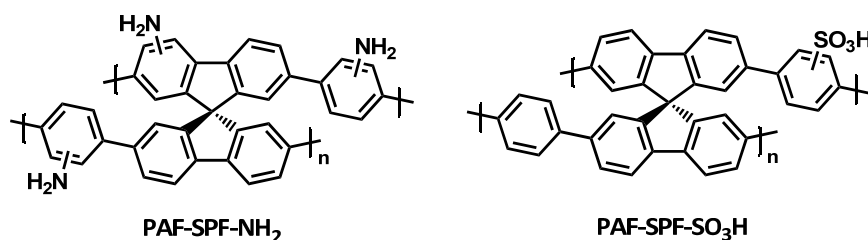


Figura 3.31: Representación de los **PAFs-SPF** monofuncionalizados.

Mediante análisis elemental se confirmó la presencia de los grupos sulfónico y amino y se estimó el número de grupos incorporados por unidad repetitiva.

Tabla 3.6: Resultados de los análisis elementales de los **PAFs-SPF** funcionalizados.

Polímero	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)	%S (exp./cal.)
PAF-SPF-SO₃H	72,64/81,02 ^(a)	4,70/4,38 ^(a)	-	4,93/5,84 ^(a)
PAF-SPF-NO₂	64,31/74,12 ^(b)	3,11/2,84 ^(b)	7,38/7,01 ^(b)	-
PAF-SPF-NH₂	60,85/87,23 ^(c)	4,90/4,52 ^(c)	6,92/8,25 ^(c)	-

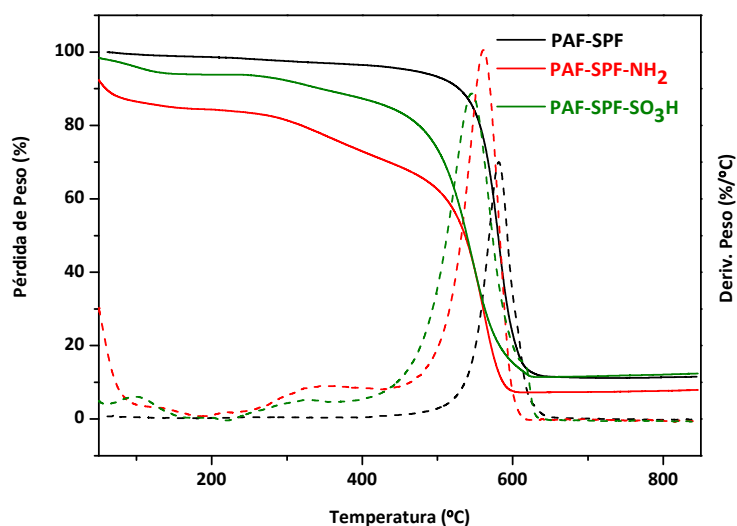
(a) Calculado para un grupo sulfónico por unidad repetitiva.

(b) Calculado para tres grupos nitro por unidad repetitiva.

(c) Calculado para tres grupos amino por unidad repetitiva.

El **PAF-SPF-SO₃H** presentó, aproximadamente, un grupo sulfónico por unidad repetitiva ($1,54 \text{ mmol g}^{-1}$) y el **PAF-SPF-NH₂**, tres grupos amino por unidad repetitiva ($4,94 \text{ mmol g}^{-1}$).

Mediante espectroscopía de FTIR también se comprobó la presencia de los grupos funcionales correspondientes. Al igual que ocurría con los materiales derivados del **TPM**, el espectro de ¹³C-RMN de sólidos no permitió distinguir los carbonos unidos a los grupos funcionales. Los termogramas bajo atmósfera de aire indicaron pérdidas asociadas a los grupos sulfónico y amino, además de una menor estabilidad térmica comparando con el material sin funcionalizar.

**Figura 3.32:** Termogramas en atmósfera de aire de los **PAFs-SPF** monofuncionalizados.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno indicaron que ambos polímeros mantenían la misma naturaleza mesoporosa que el material precursor.

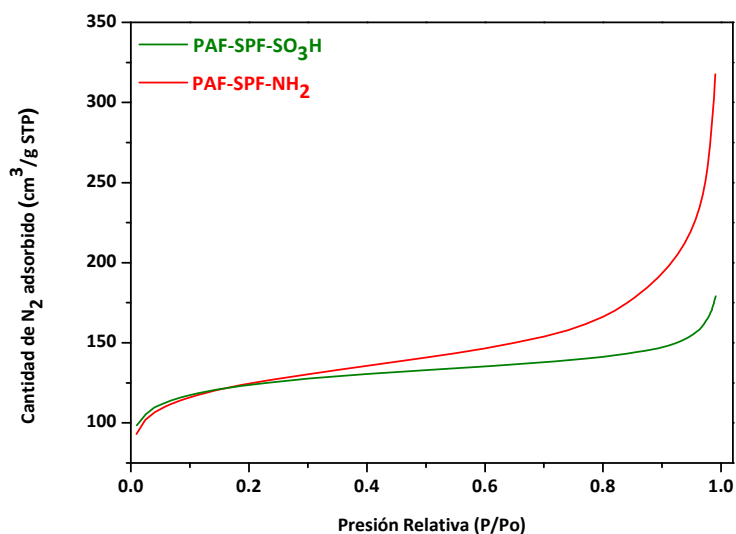


Figura 3.33: Isotermas de adsorción de nitrógeno de los **PAFs-SPF** monofuncionalizados.

Al igual que en el caso anterior, las superficies específicas de los materiales funcionalizados fueron menores que la del material de partida. Sin embargo, en este caso la disminución es mucho menor que en los **PAFs-TPM**, lo que confirma que el grado de reticulación es mayor para los derivados yodados, que mantienen su porosidad a pesar de las reacciones de modificación.

Tabla 3.7: Parámetros de porosidad de los **PAFs-SPF**.

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
PAF-SPF	580	2,9	0,422
PAF-SPF-SO₃H	409	4,8	0,144
PAF-SPF-NH₂	416	8,6	0,381

b) PAFs bifuncionalizados

Con objeto de obtener un polímero con carácter ácido-base se preparó un material con ambos grupos funcionales incorporados en su estructura. El material de partida seleccionado fue el **PAF-SPF** derivado del yodo.

La ruta sintética seguida para la preparación de este material se muestra en la Figura 3.34.

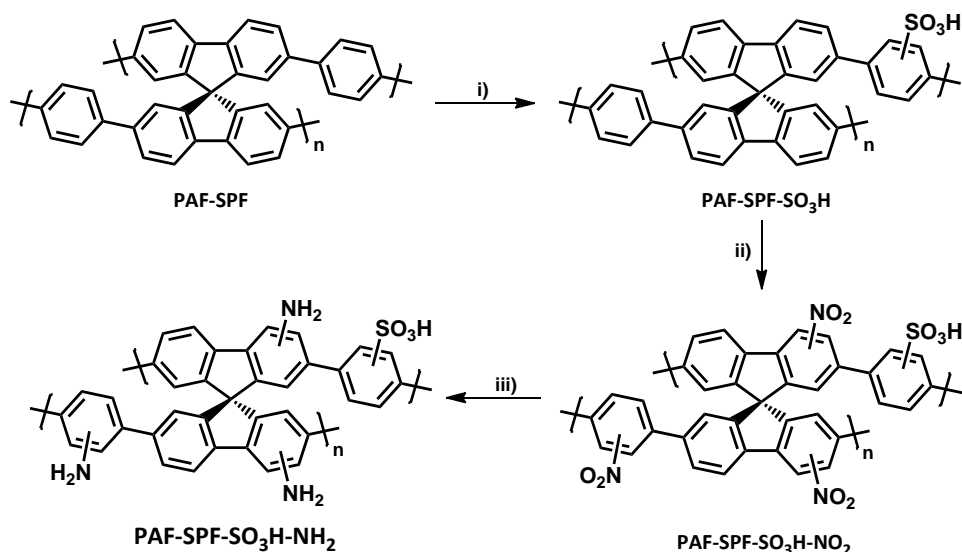


Figura 3.34: Esquema sintético del **PAF-SPF** bifuncionalizado, condiciones de reacción: i) HSO_3Cl , CH_3Cl , Δ ; ii) HNO_3 , TFA, t.a; iii) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, THF, 90°C .

La funcionalización con grupos ácidos se llevó a cabo por simple tratamiento del **PAF-SPF** con ácido clorosulfónico en cloroformo, obteniéndose el **PAF-SPF-SO₃H**.

El espectro de FTIR de este material mostró bandas a 1224 y 1124 cm^{-1} , asignadas a los grupos sulfónico. El porcentaje de azufre obtenido por análisis elemental indicó que este material contenía aproximadamente 0,84 unidades de grupos sulfónico por unidad repetitiva del polímero ($1,54\text{ mmol g}^{-1}$).

La incorporación de los grupos amino en el material se realizó mediante la funcionalización del **PAF-SPF-SO₃H** en dos etapas. En primer lugar, se llevó a cabo la nitración del **PAF-SPF-SO₃H** con ácido nítrico en ácido trifluoroacético, obteniéndose el material nitrofuncionalizado, **PAF-SPF-SO₃H-NO₂**. Tampoco en este caso se pudo determinar la posición exacta de los grupos nitro en el material, pero probablemente estén ubicados en los anillos aromáticos no sulfonados. En el espectro FTIR, las bandas correspondientes al grupo nitro aparecieron a 1529 y 1348 cm^{-1} .

El análisis elemental de este material indicó que contenía un 6,93% de nitrógeno, que corresponde a 3,36 grupos nitro por unidad repetitiva ($4,95 \text{ mmol g}^{-1}$), y la cantidad de azufre obtenida fue un poco menor a la del material precursor, 2,99% que corresponde a 0,63 grupos sulfónico ($0,93 \text{ mmol g}^{-1}$).

La reducción de los grupos nitro se consiguió con cloruro de estaño(II) dihidratado en tetrahidrofurano, obteniéndose el **PAF-SPF-SO₃H-NH₂**. El seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopía de FTIR (Figura 3.35), y se consideró finalizada cuando las bandas correspondientes a los grupos nitro desaparecieron. El porcentaje de nitrógeno y azufre determinado por análisis elemental para el **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** nos indicó que contenía 2,94 grupos amino ($5,92 \text{ mmol g}^{-1}$) y 0,5 grupos sulfónico por unidad repetitiva ($0,8 \text{ mmol g}^{-1}$).

Tabla 3.8: Resultados de los análisis elemental de los **PAF-SPF** bifuncionalizados.

Polímero	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)	%S (exp./cal.)
PAF-SPF-SO₃H-NO₂	58,22/65,39 ^(a)	2,92/2,50 ^(a)	6,93/6,19 ^(a)	2,99/4,71 ^(a)
PAF-SPF-SO₃H-NH₂	62,03/75,38 ^(b)	4,73/3,90 ^(b)	7,18/7,13 ^(b)	2,56/5,43 ^(b)

(a) Calculado para un grupo sulfónico y tres grupos nitro por unidad repetitiva.

(b) Calculado para un grupo sulfónico y tres grupos amino por unidad repetitiva.

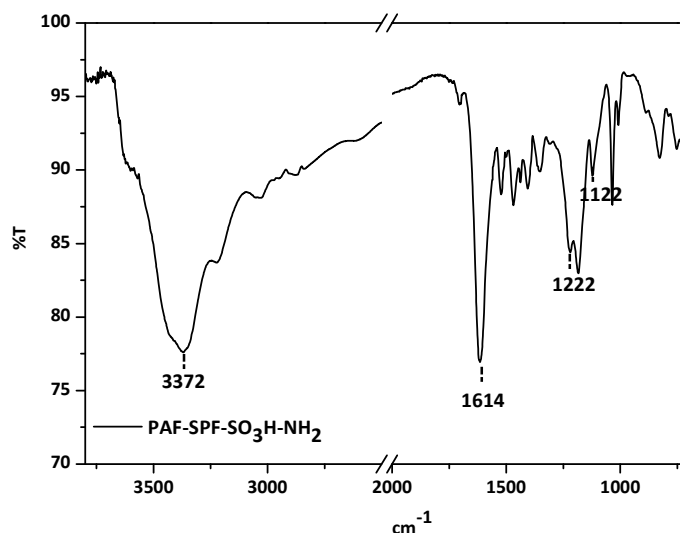


Figura 3.35: Espectro de FTIR del **PAF-SPF-SO₃H-NH₂**.

Este material bifuncionalizado también presentó menor temperatura de degradación que el material de partida (Figura 3.36).

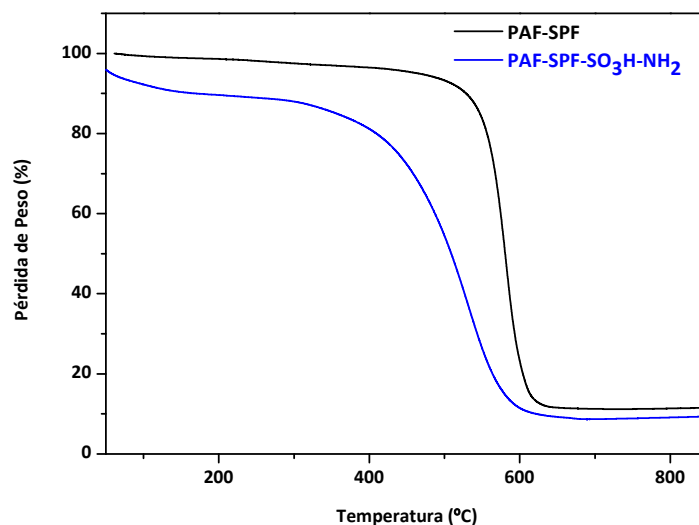


Figura 3.36: Termogramas en atmósfera de aire de los PAF-SPF-SO₃H-NH₂ y del PAF-SPF.

El valor de superficie específica que mostró este material fue de 310 m²g⁻¹, con un diámetro de poro de 7,1 nm y un volumen de poro de 0,173 cm³g⁻¹. Si comparamos estos valores con los del material precursor se puede observar de nuevo una disminución del área superficial, tal y como ocurrió en los materiales monofuncionalizados.

El difractograma de este material (Figura 3.37) mostró la misma naturaleza amorfa que el material de partida.

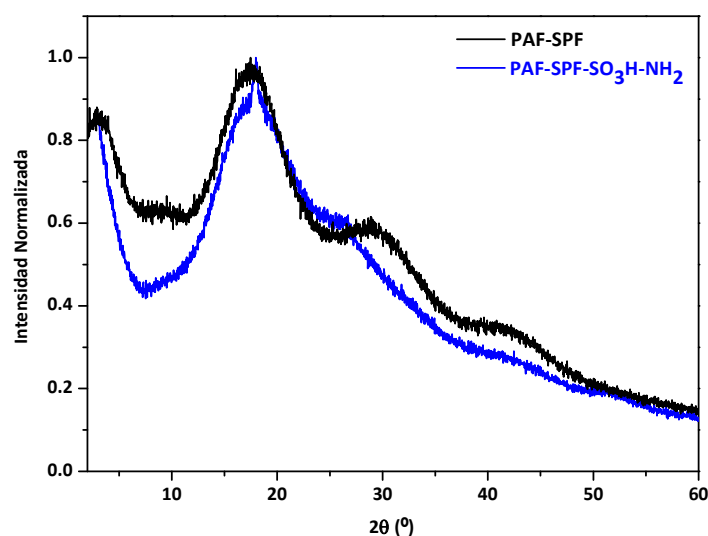


Figura 3.37: Diffractogramas de WAXS del material precursor PAF-SPF y del material bifuncionalizado PAF-SPF-SO₃H-NH₂.

Las imágenes de SEM indicaron que el material mantenía la misma morfología, presentando pequeñas partículas aglomeradas, típicas de este tipo de polímeros porosos.

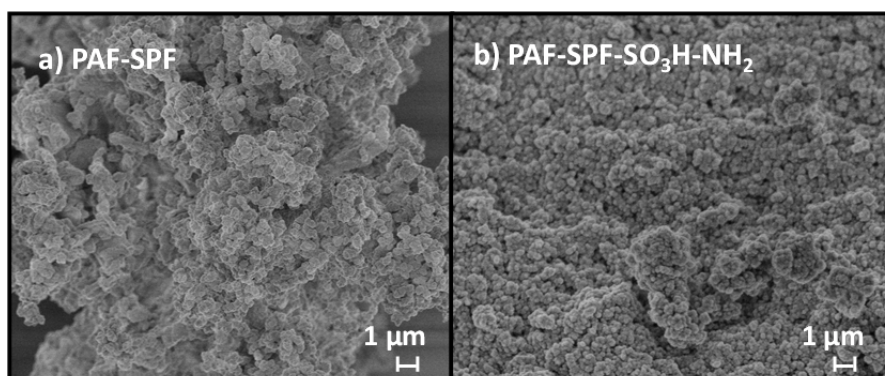


Figura 3.38: Imágenes de SEM del **PAF-SPF** (a) y del **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** (b).

Todos los materiales post-funcionalizados de este trabajo presentaron propiedades adecuadas para su empleo como posibles soportes sólidos de catalizadores, por lo que se ensayaron en catálisis heterogénea ácido-base, como se comentará posteriormente.

3.2.2.2. Monómero funcionalizado

Otra alternativa para obtener polímeros poliaromáticos funcionalizados es utilizar un monómero que tenga incorporado un grupo funcional en su estructura. Esta estrategia permite además determinar con exactitud la posición y el número de grupos funcionales presentes en la unidad repetitiva del polímero.

Con objeto de obtener un monómero portador de grupos amino, en primer lugar se sintetizó un monómero tetrayodado derivado de tetrafenilmetano (TPM) con un grupo nitro incorporado en uno de sus anillos aromáticos (Figura 3.39).

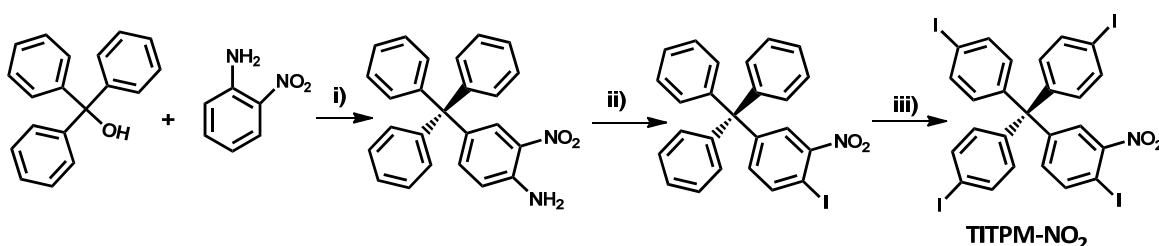


Figura 3.39: Esquema sintético del monómero **TITPM-NO₂**, condiciones de reacción: i) HCl, AcOH, ii) NaNO₂/KI, iii) I₂, Ph-I-(OCOCF₃)₂.

El monómero **TITPM-NO₂** se sintetizó en tres pasos según un método similar al descrito en la bibliografía.^{15, 16} En primer lugar se hizo reaccionar trifenilcarbinol con *o*-nitroanilina en medio ácido, mediante una alquilación de Friedel-Crafts, para obtener 2-nitro-4-trifenilaminilina.¹⁵ En un segundo paso, el grupo amino de este derivado se transformó en yodo por reacción de diazotación seguida de yodación, empleando nitrito sódico y yoduro potásico.¹⁶ Por último, la reacción de este derivado con yodo y [bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno condujo al monómero **TITPM-NO₂**. La síntesis del **PAF** nitrofuncionalizado (**PAF-NO₂**) se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki entre **TITPM-NO₂** y ácido 1,4-fenildiborónico (Figura 3.40), empleando las mismas condiciones de reacción utilizadas para todos los **PAFs** descritos anteriormente. Como todos estos materiales, el **PAF-NO₂** resultó ser un sólido de grano fino y poca densidad.

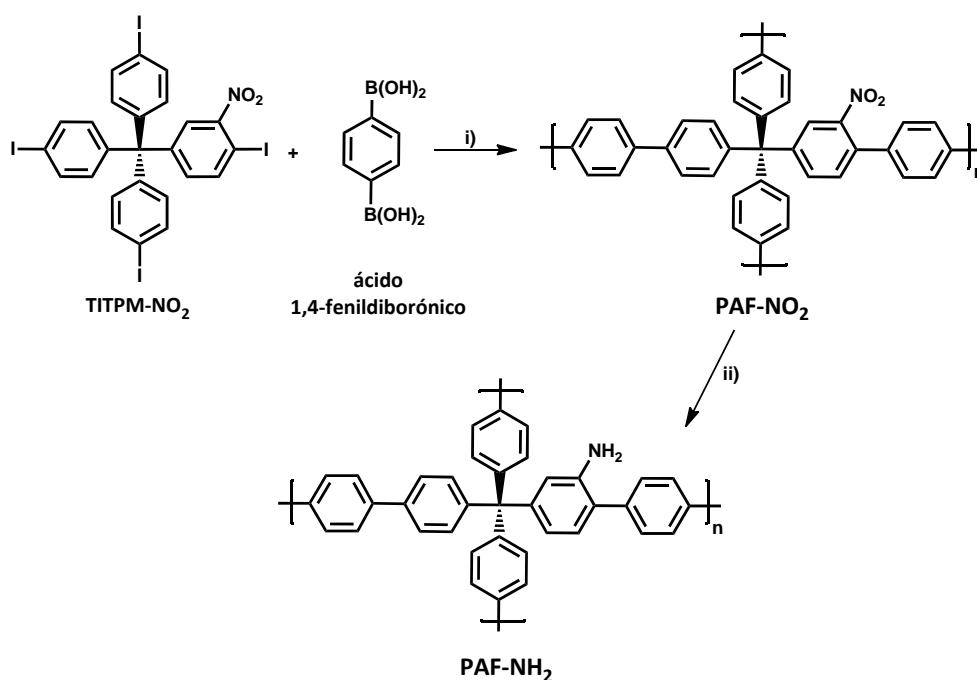


Figura 3.40: Esquema sintético del **PAF-NO₂** y del **PAF-NH₂**, condiciones de reacción: i) MW, 12 bar, 145 °C, 10 min, ii) SnCl₂·2H₂O, THF, 90 °C.

La reducción de los grupos nitro a grupos amino se realizó con cloruro de estaño (II) dihidratado, obteniéndose el **PAF** aminofuncionalizado (**PAF-NH₂**) como un sólido que presentaba las mismas características que el polímero de partida. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de FTIR (Figura 3.41), dándose por concluida al observar la desaparición completa de la banda asociada a los grupos -NO₂. Asimismo se observa como emergen nuevas bandas entre 3340-3200 (NH₂) y a 1615 cm⁻¹ (N-H) asignadas al grupo -NH₂ del **PAF-NH₂**.

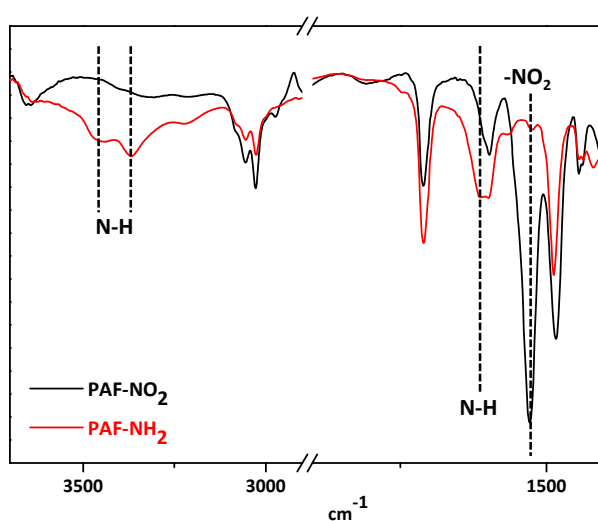


Figura 3.41: Espectros de FTIR de los **PAFs** funcionalizados, **PAF-NO₂** y **PAF-NH₂**.

También se determinó la estabilidad térmica de ambos materiales funcionalizados (Figura 3.42). La estabilidad en aire fue alta, con temperaturas de descomposición superiores a 400 °C. En el caso del derivado **PAF-NO₂** se puede observar una pequeña pérdida de peso antes de la degradación total del material, posiblemente debida a los grupos nitro, ya que desaparece en el termograma del derivado **PAF-NH₂**.

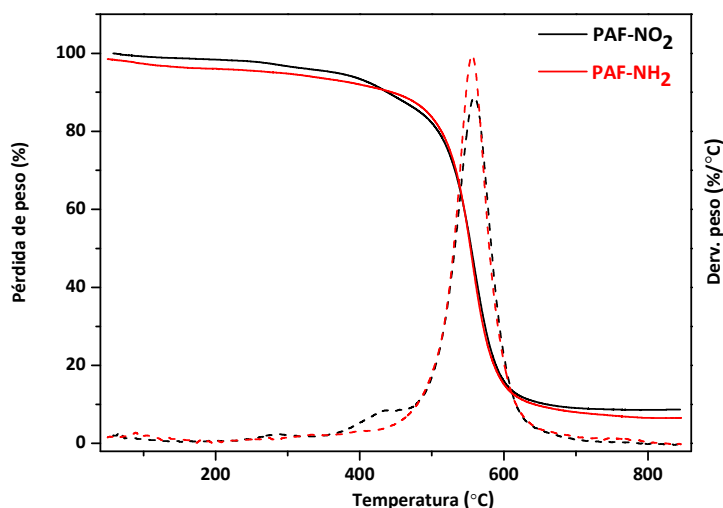


Figura 3.42: Termogramas en aire de los **PAFs** funcionalizados, **PAF-NO₂** y **PAF-NH₂**.

Los análisis elementales y los resultados de EDX nos permitieron confirmar la presencia de los grupos nitro/amino incorporados en el material (Tablas 3.9 y 3.10).

Tabla 3.9: Análisis elementales de los **PAFs** funcionalizados.

Polímero	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)
PAF-NO₂	78,62/86,54 ^(a)	4,57/4,48 ^(a)	2,75/2,73 ^(a)
PAF-NH₂	81,73/91,93 ^(b)	5,41/5,18 ^(b)	2,69/2,90 ^(b)

(a) Calculado para un grupo nitro por unidad repetitiva.

(b) Calculado para un grupo amino por unidad repetitiva.

Tabla 3.10: Resultados de EDX de los **PAFs** funcionalizados.

Polímero	%C	%N	%I
PAF-NO₂	80,57	5,85	0,67
PAF-NH₂	91,76	6,01	0,34

Los porcentajes de nitrógeno obtenidos mediante estas dos técnicas confirmaron que los grupos nitro o amino formaban parte de la red polimérica, habiendo un grupo funcional por unidad repetitiva, tal y como cabía esperar. Por EDX se observaron restos de yodo, lo que puso de manifiesto la presencia de terminaciones de cadena con estos grupos.

Con el fin de comparar las estructuras de ambos polímeros se realizaron medidas de ^{13}C -RMN de sólidos, rayos X y adsorción de nitrógeno.

Mediante ^{13}C -RMN de sólidos se confirmó que ambos polímeros mostraban una estructura química parecida (Figura 3.43).

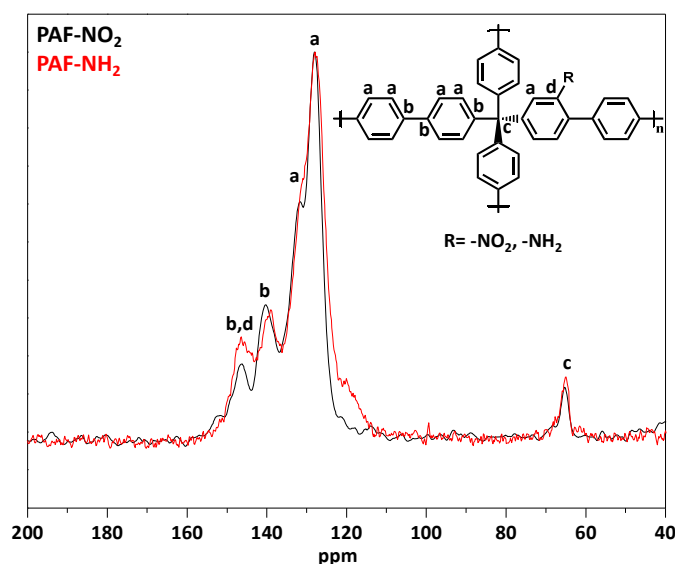


Figura 3.43: Espectros de ^{13}C -RMN de los PAFs funcionalizados, PAF- NO_2 y PAF- NH_2 .

En ambos espectros se observaron señales a 146 y 139 ppm asignadas a los carbonos aromáticos cuaternarios, señales comprendidas entre 135-115 ppm asignadas a los carbonos aromáticos $-\text{CH}=\text{}$, y una señal a 65 ppm correspondiente al carbono cuaternario alifático. En ninguno de los casos se logró identificar el carbono unido al grupo funcional correspondiente.

Los difractogramas de WAXS de los **PAFs** funcionalizados fueron prácticamente idénticos, lo que nos indicó que la estructura del material no se vio afectada tras la reducción de los grupos nitro (Figura 3.44).

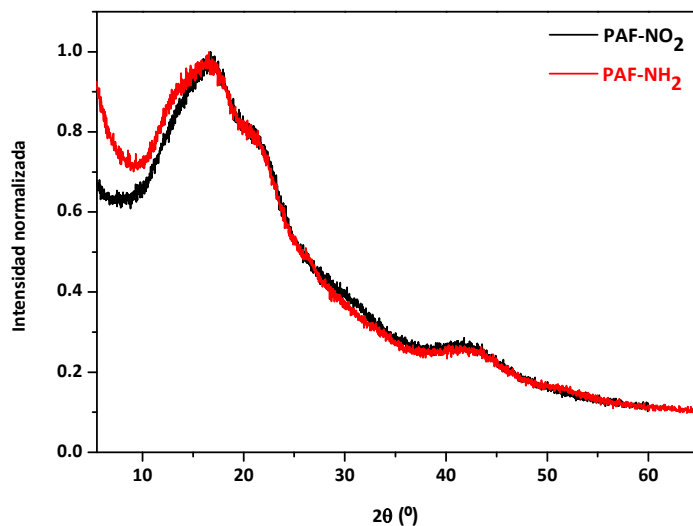


Figura 3.44: Difractogramas de WAXS de los derivados **PAF-NO₂** y **PAF-NH₂**.

Las medidas de adsorción de nitrógeno mostraron el mismo tipo de isoterma, siendo materiales mayoritariamente mesoporosos, con una parte micro- y macroporosa (Figura 3.45).

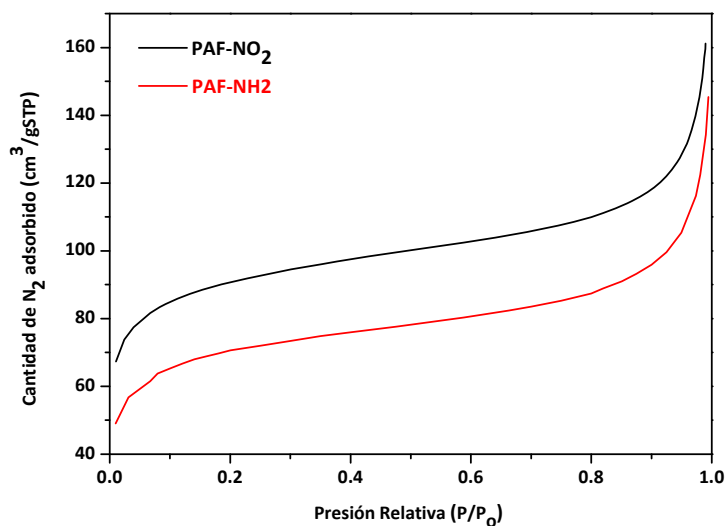


Figura 3.45: Isotermas de adsorción de nitrógeno de los derivados **PAF-NO₂** y **PAF-NH₂**.

Al comparar los parámetros de porosidad se observó una disminución de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en la superficie específica y un aumento de tamaño de poro del derivado **PAF-NH₂** con respecto al **PAF-NO₂** (Tabla 3.11).

Tabla 3.11: Parámetros de porosidad de los **PAFs** funcionalizados.

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
PAF-NO₂	302	3,9	0,228
PAF-NH₂	248	9,5	0,223

Las imágenes de SEM de estos materiales mostraron la misma morfología, muy similar al resto de polímeros porosos descritos en este trabajo (Figura 3.46).

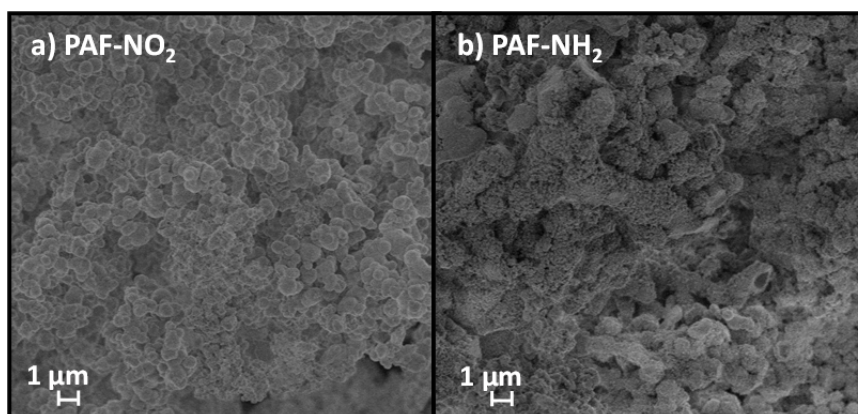


Figura 3.46: Imágenes de SEM de los **PAFs** funcionalizados, **PAF-NO₂** (a) y **PAF-NH₂** (b).

Los resultados obtenidos indicaron que el derivado **PAF-NH₂** presentaba características adecuadas para ser aplicado como soporte de catalizadores, que en este caso particular se ensayará en catálisis metálica asimétrica.

3.2.3. Aplicación en catálisis heterogénea

3.2.3.1. Reacciones ácido-base

La heterogeneización de catalizadores homogéneos ácidos y básicos es un concepto atractivo para llevar a cabo reacciones en cascada de varios pasos para la síntesis de moléculas orgánicas complejas.¹⁷⁻¹⁹ La síntesis de catalizadores sólidos con centros ácidos y básicos no es una tarea fácil, debido al comportamiento antagónico de estos grupos funcionales, pudiéndose producir una neutralización rápida si se utilizan juntos en la misma reacción.²⁰ Sin embargo, si existe una separación adecuada entre ellos en el soporte sólido, se puede evitar este comportamiento aportando una mejora de la reactividad y estabilidad de estos grupos antagónicos, como se ha demostrado en ciertos materiales que combinan ácidos tales como sulfónicos, silanoles, ureas y tioles con aminas.²¹⁻²⁸ Todo ello justifica nuestro interés en la preparación de polímeros porosos con grupos funcionales ácidos y/o básicos. Los materiales seleccionados para su empleo como catalizadores ácido/base han sido los **PAFs** mono y bifuncionalizados descritos en este capítulo.

a) PAFs monofuncionalizados

En primer lugar se emplearon los materiales monofuncionalizados, **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂** (Figura 3.47), como catalizadores en reacciones en cascada,^{18, 29-31} para comprobar si los centros activos (ácidos y básicos) son capaces de actuar de forma independiente sin que se produzca la neutralización entre ambos.

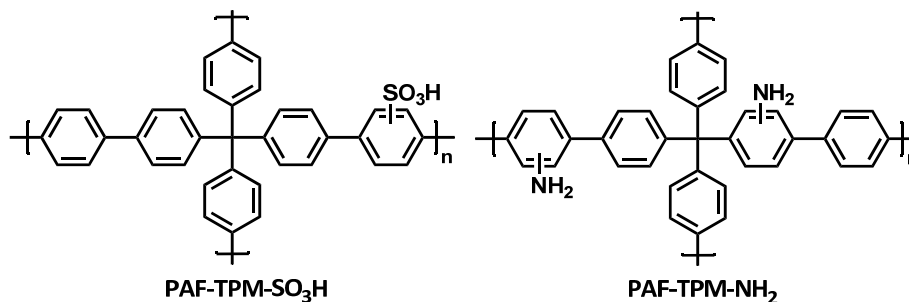


Figura 3.47: Catalizadores monofuncionalizados derivados del TPM.

Para ello se eligió una reacción en dos etapas donde se requieren grupos ácidos para catalizar la primera y grupos básicos para catalizar la segunda. Se trata de la hidrólisis de (dimetoximetil)benceno para obtener benzaldehído y posterior reacción de Knoevenagel para obtener 2-bencilidenomalononitrilo (Figura 3.48).

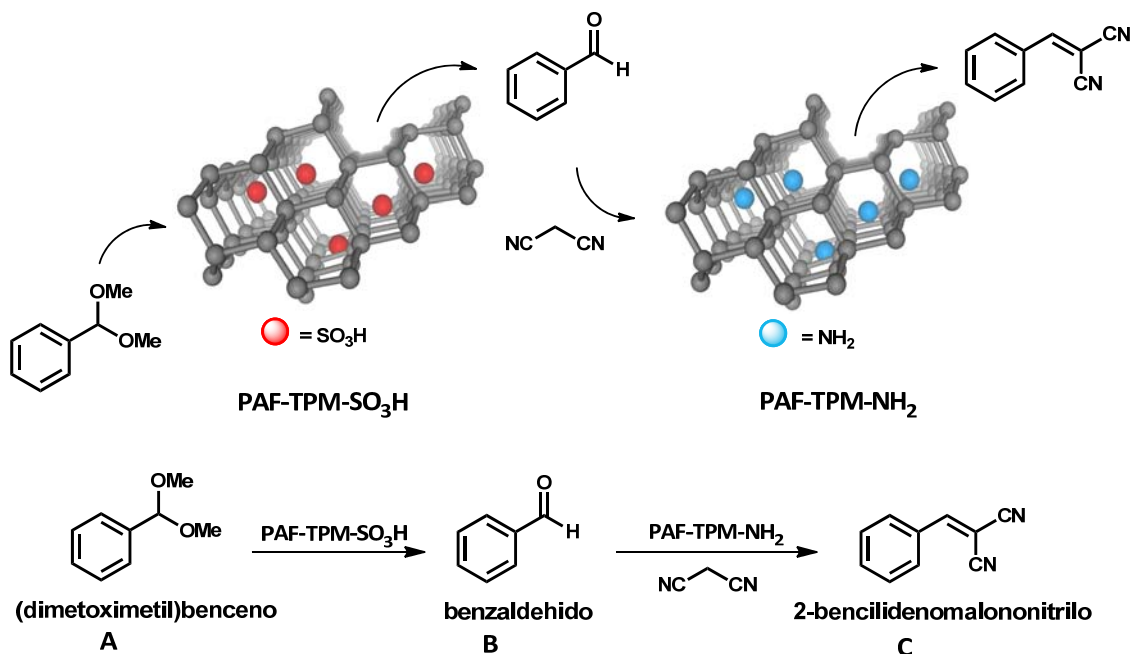


Figura 3.48: Representación de la reacción en cascada catalizada por los PAFs-TPM-monofuncionalizados.

Todos los ensayos se llevaron a cabo por reacción de (dimetoximetil)benceno y malononitrilo, en una mezcla de tolueno y agua (80:1) bajo atmósfera inerte a 90 °C durante 1 hora con un 10 % molar del catalizador sólido seleccionado. Las reacciones se monitorizaron por cromatografía de gases y tras su finalización los materiales funcionalizados fueron separados por filtración, lavados y secados. Estos materiales se reutilizaron en otras reacciones para comprobar su reciclabilidad.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.12: Resultados de las reacciones en cascada catalizadas con diferentes catalizadores:^[a]

Entrada	Catalizador	Conv. (%) Rendimiento GC (%)		
		A	B	C
1	PAF-TPM-SO ₃ H	95	87	8
2	PAF-TPM	0	-	-
3	PAF-TPM-NH ₂	0	-	-
4	PAF-TPM-SO ₃ H + PAF-TPM-NH ₂	100	13	87
5 ^[b]	IR-120 + A-21	7	0	7
6 ^[c]	IR-120 + A-21	33	0	33
7 ^[d]	PAF-TPM-SO ₃ H + Anilina	100	69	31
8 ^[e]	PTSA+ PAF-TPM-NH ₂	100	94	6
9 ^[f]	PTSA + Anilina	96	76	20

[a] Condiciones de reacción: (dimetoximetil)benceno (0,36 mmol), malononitrilo (0,43mmol), catalizador (10 mol%), tolueno (2 mL) + agua (25 µL), 90 °C, 1h; [b] IR-120 (10 mol%) + A-21 (10 mol%); [c] IR-120 (50 mol%) + A-21 (50 mol%); [d] PAF-TPM-SO₃H (10 mol%) + Anilina (12 mol%); [e] ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) (12 mol%) + PAF-TPM-NH₂ (10 mol%); [f] PTSA (10mol%) + Anilina (10mol%).

Cuando la reacción se llevó a cabo con el catalizador ácido **PAF-TPM-SO₃H** (entrada 1), el producto fue benzaldehído observándose una pequeña cantidad del producto final deseado (8%). Cuando se utilizó el material sin funcionalizar (entrada 2), **PAF-TPM**, o el material aminofuncionalizado, **PAF-TPM-NH₂** (entrada 3), no se formó ningún producto. Sin embargo, cuando se utilizaron ambos materiales, **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂**, se obtuvo 2-bencilidenomalononitrilo mayoritariamente, con un 87% de rendimiento (entrada 4). Estos resultados indican que es necesaria la presencia de grupos ácidos y básicos en el medio de reacción para obtener el producto final, siendo por lo tanto la combinación de los dos derivados, **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂**, catalíticamente eficaz para esta reacción en cascada sin que tenga lugar la neutralización entre los dos grupos. Este sistema catalítico es notablemente mejor que los formados por una simple mezcla de resinas poliméricas, una ácida (Amberlite IR-120 en forma de ácido) y una básica (Amberlyst A-21 en forma de base), que bajo las mismas condiciones de reacción proporcionan solo un 7% de conversión y un 33% después de aumentar cinco veces la cantidad de catalizadores (entradas 5 y 6). Por otro lado, y para estudiar el papel de los centros ácidos y básicos de los **PAFs** monofuncionalizados, se llevó a cabo una serie de ensayos con diferentes ácidos y/o bases. Cuando el catalizador ácido sólido **PAF-TPM-SO₃H** se combinó con una base soluble, anilina, se obtuvo el 2-bencilidenomalononitrilo con rendimiento bajo (entrada 7). De igual modo, al combinar el catalizador **PAF-TPM-NH₂** con un ácido soluble, ácido *p*-toluensulfónico (PTSA), los resultados obtenidos fueron incluso peores que en el caso anterior (entrada 8). Por último, cuando se mezclaron anilina y PTSA (entrada 9) no se observó ninguna mejora en el rendimiento con respecto a los casos 7 y 8. Estos resultados parecen indicar que cuando al menos uno de los catalizadores está en fase homogénea tiene lugar la neutralización de los centros ácidos y básicos, y como consecuencia, el sistema catalítico no es adecuado para llevar a cabo esta reacción en cascada.

Tras confirmar la eficacia catalítica del sistema **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂** y para comprobar su reciclabilidad, esta mezcla de catalizadores se empleó en una serie de reacciones de forma continuada. Para reciclar estos catalizadores sólidos, se aislaron del medio de reacción mediante filtración y a continuación se lavaron con tetrahidrofurano, una disolución tampón de ácido acético/acetato sódico (AcONa/AcOH, pH=4), agua hasta pH neutro y dietiléter, y posteriormente se secaron a vacío a 150 °C para eliminar el disolvente ocluido. Mediante espectroscopía FTIR se comprobó que los grupos funcionales de estos polímeros no se veían alterados tras los lavados y secados.

Como se puede observar en la Figura 3.49, estos materiales se han podido reutilizar al menos siete veces sin observarse ninguna pérdida de actividad catalítica, consiguiendo en todos los casos un 100% de conversión y rendimientos muy parecidos.

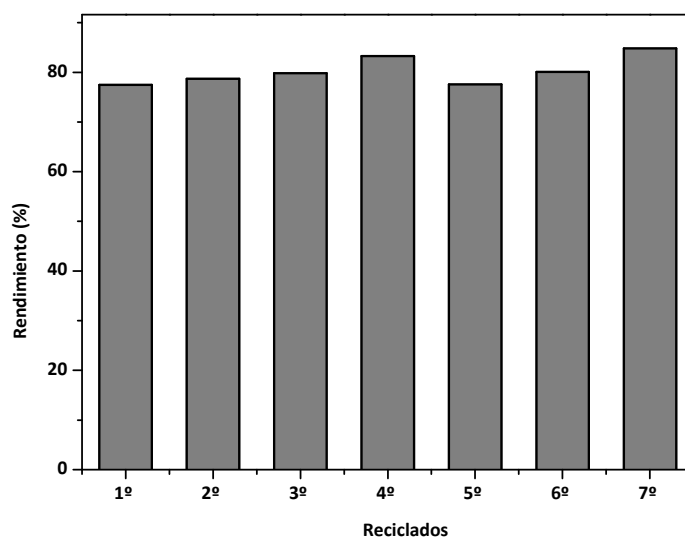


Figura 3.49: Resultados de reciclabilidad.

Todas las reacciones fueron monitorizadas por CG y los rendimientos se calcularon en función del reactivo limitante.

Para descartar la posible lixiviación de las especies activas al medio de reacción, se realizó un experimento con dos reacciones. Una se dejó reaccionar hasta obtener un 80% de producto y la otra se detuvo tras obtener un 40% de producto. En ésta, se filtró el catalizador separándolo del medio y se dejó evolucionar sin catalizador sólido (Figura 3.50).

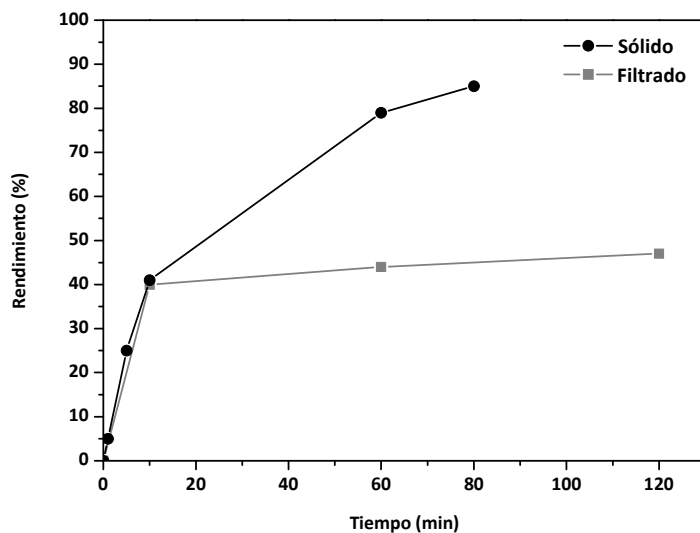


Figura 3.50: Ensayo de leaching.

Tal y como puede observarse, transcurridas dos horas apenas se observa la formación de más producto, lo que nos indicó que todos los centros activos permanecían en el catalizador sólido.

b) PAFs bifuncionalizados

El catalizador bifuncionalizado **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** sintetizado se empleó para promover la misma reacción en cascada (Figura 3.51):

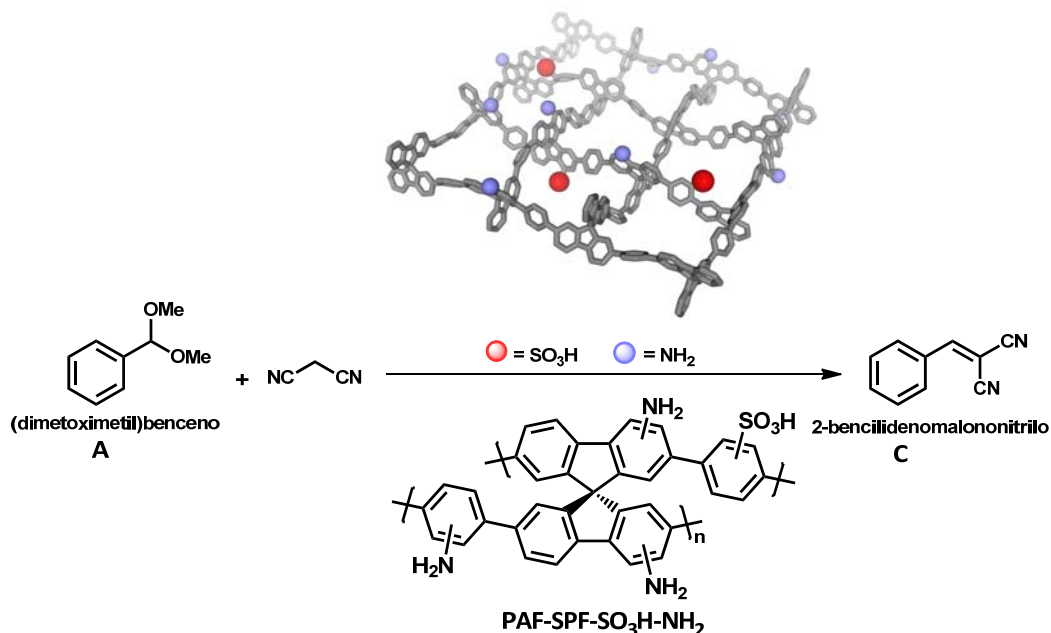


Figura 3.51: Esquema de la reacción en cascada catalizada por el material **PAF-SPF-SO₃H-NH₂**.

Para realizar un estudio catalítico completo, y con fines comparativos, se emplearon también los materiales monofuncionalizados correspondientes, derivados del **SPF** (Figura 3.52).

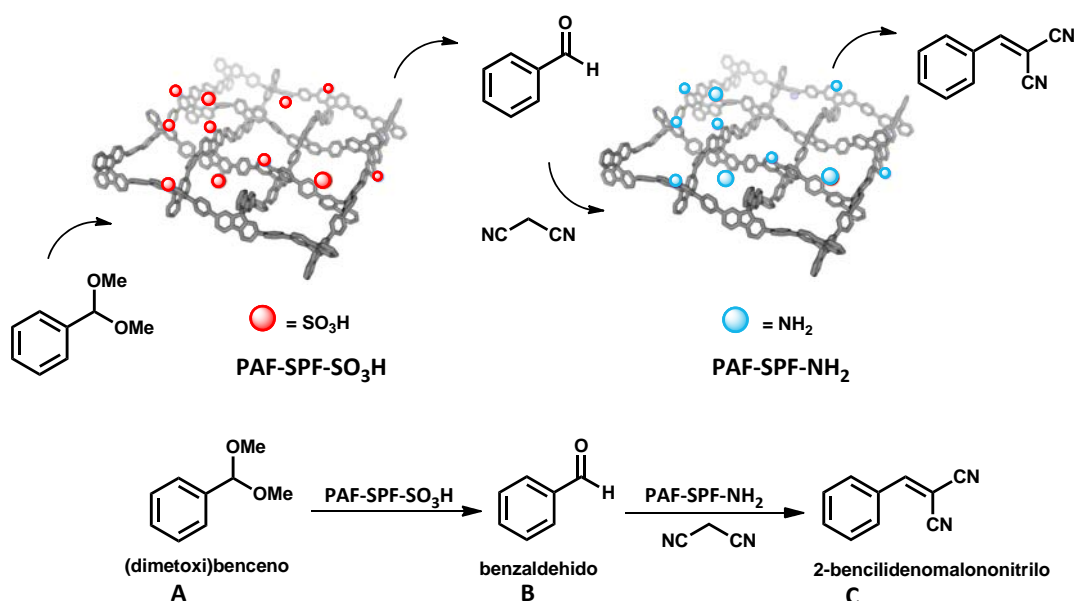


Figura 3.52: Esquema de la reacción en cascada catalizada por los derivados **PAF-SPF-SO₃H** y **PAF-SPF-NH₂**.

Como en los derivados del **TPM**, se comprobó que la mezcla de los catalizadores ácido/base era eficaz para esta reacción sin que tuviera lugar la neutralización entre los grupos ácidos y básicos.

Las condiciones de reacción elegidas fueron las mismas que las descritas en el apartado anterior. Todas las reacciones se monitorizaron por cromatografía de gases y tras su finalización los materiales mono o bifuncionalizados fueron separados por filtración, lavados y secados.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.13:

Tabla 3.13: Resultados de las reacciones en cascada con diferentes catalizadores:^[a]

Entrada	Catalizador	Conv. (%) Rendimiento GC (%)		
		A	B	C
1	PAF-SPF-SO ₃ H-NH ₂	100	0	100
2	PAF-SPF-SO ₃ H + PAF-SPF-NH ₂	100	9	91
3	PAF-SPF	0	-	-
4	PAF-SPF-SO ₃ H	99	74	25
5	PAF-SPF-NH ₂	0	-	-
6 ^[b]	PAF-SPF-SO ₃ H + Anilina	100	50	50
7 ^[c]	PTSA + PAF-SPF-NH ₂	100	75	25
8 ^[d]	PTSA + Anilina	96	76	20
9 ^[e]	PTSA + Anilina	95	67	28
10 ^[f]	IR-120 + A-21	7	0	7
11 ^[g]	IR-120 + A-21	33	0	33

[a] Condiciones de reacción: (dimetoximetil)benceno (0,36 mmol), malononitrilo (0,43 mmol), catalizador (10 mol% referente a los centros básicos), tolueno (2 mL) + H₂O (25 µL), 90 °C, 1h; [b] **PAF-SPF-SO₃H** (10 mol%) + Anilina (12 mol%); [c] PTSA (30 mol%) + **PAF-SPF-NH₂** (27 mol%); [d] PTSA (10 mol%) + Anilina (10 mol%); [e] PTSA (10 mol%) + Anilina (8 mol%); [f] IR-120 (10 mol%) + A-21 (10 mol%); ^gIR-120 (50 mol%) + A-21 (50 mol%).

El catalizador **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** convierte el (dimetoximetil)benceno en 2-bencilidenomalononitrilo de forma cuantitativa (100% de rendimiento, resultado

obtenido por GC) después de una hora de reacción (entrada 1). Cuando se utiliza la mezcla de materiales monofuncionalizados, **PAF-SPF-SO₃H** y **PAF-SPF-NH₂**, se obtiene el producto final con un 91% de rendimiento, detectándose un 9% de benzaldehído (entrada 2). Este resultado es ligeramente mejor al obtenido con la mezcla de catalizadores **PAF-TPM-SO₃H** y **PAF-TPM-NH₂** mostrado en la Tabla 3.11. El uso del material sin funcionalizar (**PAF-SPF**) como catalizador no conduce a la formación de ningún producto (entrada 3). Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de uno de los materiales monofuncionalizados se observaron los siguientes resultados: en presencia del catalizador ácido, **PAF-SPF-SO₃H**, se formó mayoritariamente benzaldehído (74%) y un 25% de producto final (entrada 4), mientras que en presencia del catalizador básico, **PAF-SPF-NH₂**, la reacción no tiene lugar (entrada 5). Estos resultados confirman que cada sitio activo promueve una reacción, es decir, los centros ácidos catalizan la hidrólisis del acetal y los centros básicos la condensación de Knoevenagel entre el benzaldehído resultante y el malononitrilo, sin que tenga lugar la neutralización entre grupos sulfónico y amino. Para confirmar este hecho, al igual que con los derivados del TPM, se llevaron a cabo varios ensayos empleando una mezcla de uno de los catalizadores sólidos monofuncionalizados y un catalizador homogéneo. Por un lado se llevó a cabo la reacción con 10% molar de **PAF-SPF-SO₃H** y un 12% molar de anilina obteniéndose un 50% de producto final y 50% de benzaldehído (entrada 6). Cuando la mezcla catalítica usada fue un 30% molar de PTSA y 27% molar del **PAF-SPF-NH₂** se observó un 25% de 2-bencilidenomalononitrilo y un 75% de benzaldehído (entrada 7). Si comparamos estos resultados con los obtenidos con sistemas catalíticos similares, por ejemplo por los ya citados Amberlite IR-120 (en forma ácida) y Amberlyst A-21 (en forma básica), vemos que el catalizador bifuncionalizado **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** es más activo, probablemente como consecuencia de su naturaleza mesoporosa, que permite un acceso más fácil de los reactivos a los centros catalíticos. Cuando la reacción se realiza con 1,1 mmoles del reactivo (dimetoximetil)benzeno, empleando como catalizador un 10% molar de **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** se obtiene un 100% de 2-bencilidenomalononitrilo (resultado obtenido por GC), y tras purificación por cromatografía el producto se aisló con un 83% de rendimiento.

Para estudiar si la presencia de los grupos sulfónico acelera la reacción de Knoevenagel, se estudió el perfil cinético de esta reacción (benzaldehído + malononitrilo) catalizada por **PAF-SPF-NH₂** y **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** (Figura 3.53), obteniéndose TOFs de 0,52 min⁻¹ y de 0,57 min⁻¹ respectivamente. Por lo tanto, podemos concluir que los grupos sulfónico presentes en el material tienen sólo un pequeño efecto en el segundo paso de la reacción en cascada.

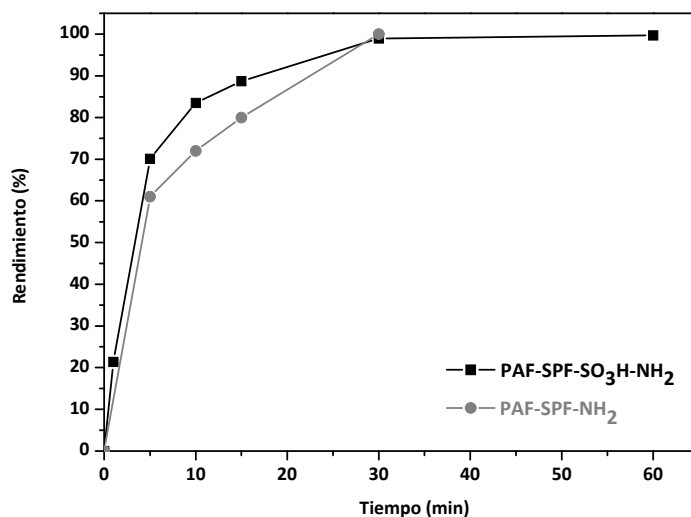


Figura 3.53: Cinéticas para la reacción Knoevenagel en presencia de los catalizadores **PAF-SPF-NH₂** y **PAF-SPF-SO₃H-NH₂**.

Los lavados de los **PAFs** funcionalizados derivados del **SPF** se realizaron del mismo modo que en los derivados del **TPM**, mediante un tratamiento con una disolución tampón de AcOH/AcONa (pH=4) y posterior lavado con agua destilada hasta pH neutro.

La reciclabilidad del catalizador **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** se examinó después de separarlo de la reacción por filtración, lavarlo con tolueno, pentano, una disolución tampón de ácido acético/acetato sódico (AcOH/AcONa, pH=4) y agua destilada hasta pH neutro, y finalmente secarlo a vacío a 150 °C. El catalizador fue usado en ocho reacciones más, observándose un 100% de conversión y solo una pequeña pérdida de su actividad (Figura 3.54).

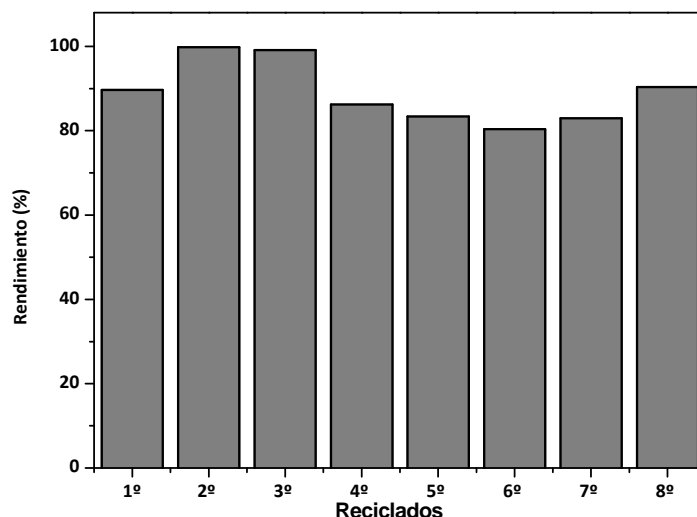


Figura 3.54: Resultados de los reciclados del **PAF-SPF-SO₃H-NH₂** para las reacciones en cascada.

Para investigar los posibles efectos de lixiviación se eliminó el catalizador sólido del medio de reacción mediante filtración cuando la conversión era del 30%, observándose que la reacción se detenía. La espectroscopía FTIR y el análisis elemental del material bifuncionalizado después de 8 reciclados confirmaron la permanencia de los grupos ácidos y básicos en el catalizador (6,72% N, 2,15% S; inicial: 7,18% N, 2,56% S).

Cabe por tanto indicar que los **PAFs** son materiales prometedores para la preparación de catalizadores heterogeneizados multifuncionales. Tanto las mezclas de los materiales monofuncionalizados como el material bifuncionalizado muestran una buena actividad catalítica en reacciones en cascada catalizadas por ácidos y bases, coexistiendo ambos grupos funcionales sin que se produzca la neutralización entre ambos. Por un lado, los materiales monofuncionalizados permiten sintetizar catalizadores ácidos y básicos de forma independiente y ajustar la basicidad y acidez de las mezclas catalíticas en función del requerimiento de la aplicación. Por otro lado, el material bifuncionalizado hace posible realizar reacciones utilizando un único catalizador, con mejor rendimiento del producto final.

3.2.3.2. Reacciones catalizadas por complejos metálicos heterogeneizados sobre los PAFs

El uso de metales como catalizadores es muy común en química orgánica, utilizándose especies metálicas en cualquiera de sus formas químicas (elemental, sales o compuestos organometálicos) en pequeñas cantidades, que quedan destruidas tras ser empleadas en la reacción. A la hora de diseñar un sistema catalítico efectivo es importante tener en cuenta los siguientes aspectos:

1. Costes del metal y ligandos.
2. Condiciones y tiempo de reacción.
3. Reciclaje del catalizador y contaminación del producto con metal o ligandos.

Los metales unidos a ligandos suelen proporcionar sistemas catalíticos más efectivos que muchos metales comunes, y si el ligando aporta quiralidad posibilita la obtención de productos con centros quirales que de otro modo sería imposible conseguir. Muchos metales y ligandos son, en la mayoría de los casos, extremadamente caros y contaminantes. Por ello, es importante sintetizar nuevos catalizadores heterogeneizados que puedan subsanar estos problemas. Hasta ahora se han usado diversos materiales porosos, tales como zeolitas,^{32, 33} MOFs³⁴⁻³⁶ e incluso algunos polímeros,^{37, 38} que soportan ligandos y metales, como catalizadores heterogeneizados reciclables muy efectivos para obtener productos con buenos rendimientos de forma enantioselectiva.

En este apartado de la tesis doctoral se han preparado catalizadores organometálicos heterogéneos empleando el polímero **PAF-NH₂**, sintetizado a partir del monómero funcionalizado. Para construir estos catalizadores fue necesario transformar los grupos amino en ligandos quelantes más eficientes a los que se pudieran coordinar metales de transición. Esto se ha logrado por reacción del **PAF-NH₂** con picolinaldehído que conduce a una piridinoimina con dos centros metálicos coordinantes, y alternativamente con BOC-prolina en presencia de ortoformiato de etilo que actúa como reactivo activante del grupo ácido para la formación de la correspondiente amida y posterior eliminación del grupo N-protector. Los metales de transición que se coordinaron fueron rodio(I) y cobre(I) (Figura 3.55), y los catalizadores resultantes se

utilizaron para promover reacciones de ciclopropanación, hidrogenación y reacciones multicomponente.

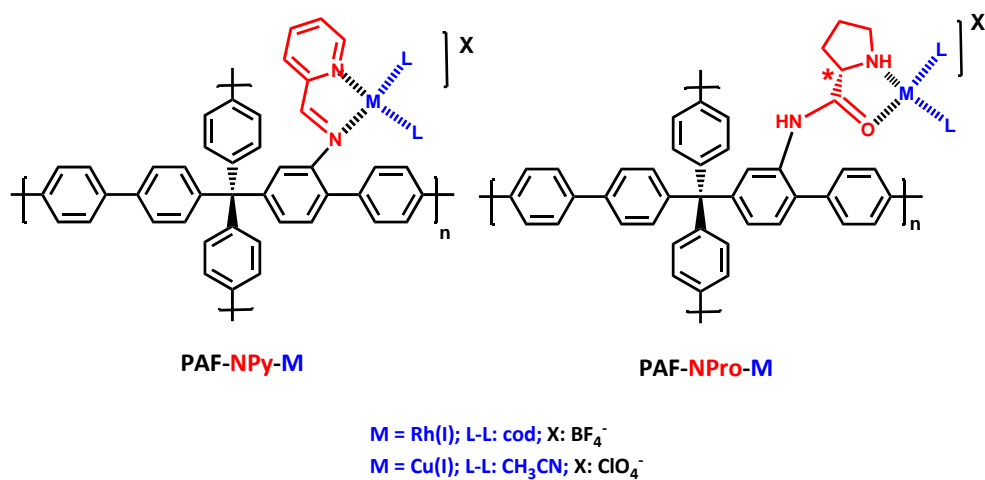


Figura 3.55: Representación de los catalizadores organometálicos heterogéneos preparados.

En la Figura 3.56 se representa el esquema sintético que se ha seguido para obtener los denominados PAFs-ligandos.

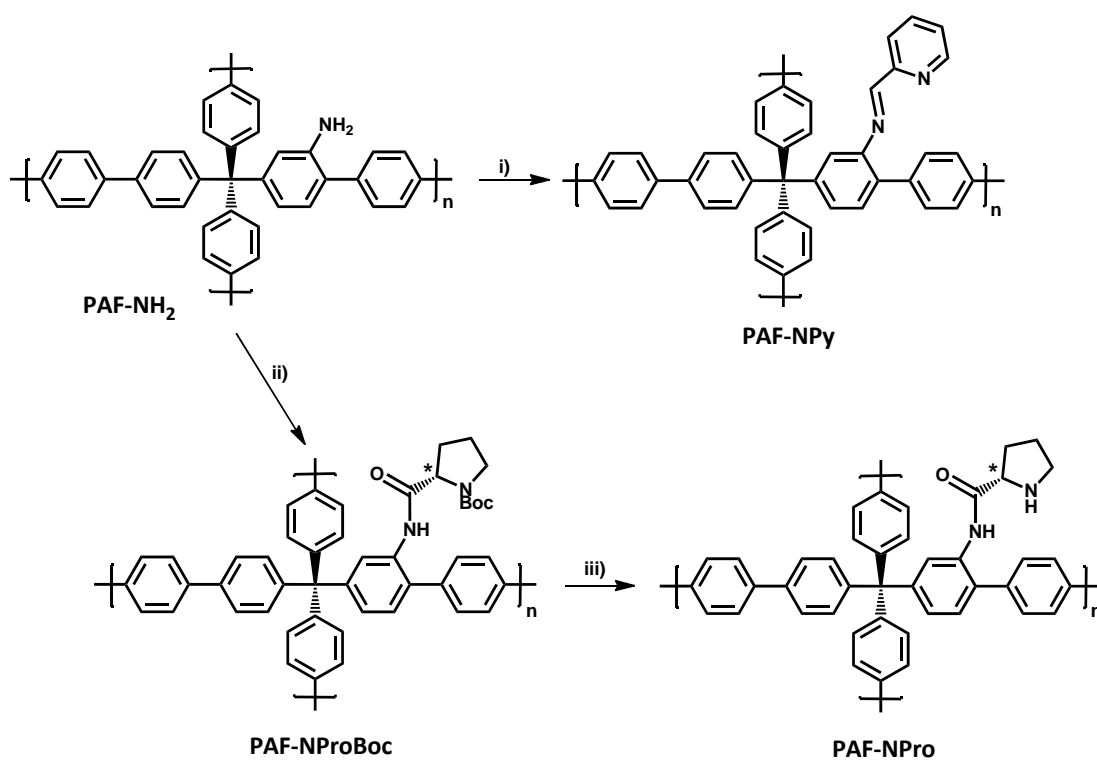


Figura 3.56: Esquema sintético de los PAFs-ligandos, condiciones de reacción: i) picolinaldehído, EtOH; ii) (S)-*t*-Boc-L-prolina, THF, (CH₃)₂CHOCOCl, Et₃N; iii) TFA, CH₂Cl₂.

La preparación de **PAF-NPy** se llevó a cabo por reacción del **PAF-NH₂** con picolinaldehído formando el correspondiente ligando piridina-imino. Para introducir el derivado de prolina, se trató el **PAF-NH₂** con N-*t*-Boc-L-prolina, cloroformiato de isopropilo y trietilamina, dando lugar al **PAF-NProBoc**. La eliminación del grupo *t*-butoxicarbonilo (Boc) se realizó con ácido trifluoroacético y se confirmó mediante TGA (Figura 3.57). Tal y como puede observarse, el derivado **PAF-NProBoc** presenta una pérdida de peso a 200 °C, atribuida al grupo protector, que desaparece en el termograma del **PAF-NPro**. Se observa una pérdida de peso a 300 °C en los dos materiales que corresponde a la pérdida del ligando. Ambos materiales se obtuvieron con rendimientos cuantitativos como sólidos de aspecto muy similar al **PAF** de partida.

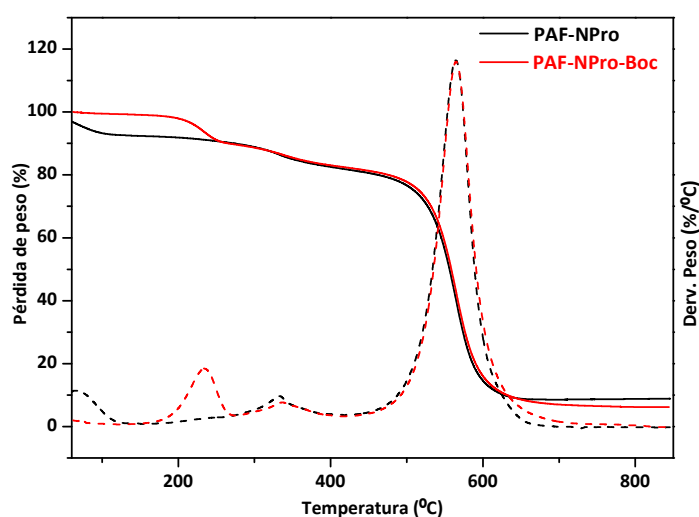


Figura 3.57: Termogramas en aire del **PAF-NProBoc** y **PAF-NPro**.

La caracterización de ambos PAFs-ligandos se llevó a cabo mediante ¹³C-RMN de sólidos, FTIR, WAXS, adsorción de nitrógeno y SEM.

Los espectros de ¹³C-RMN de sólidos (Figura 3.58) muestran las señales correspondientes a los ligandos incorporados en el material. En el caso del **PAF-NPy** se observa la señal asociada al carbono del enlace imina en torno a 160 ppm y en el caso del **PAF-NPro** se pueden ver las señales asignadas a los carbonos de la prolina (f, g, h) y el carbono del grupo amida a 175 ppm.

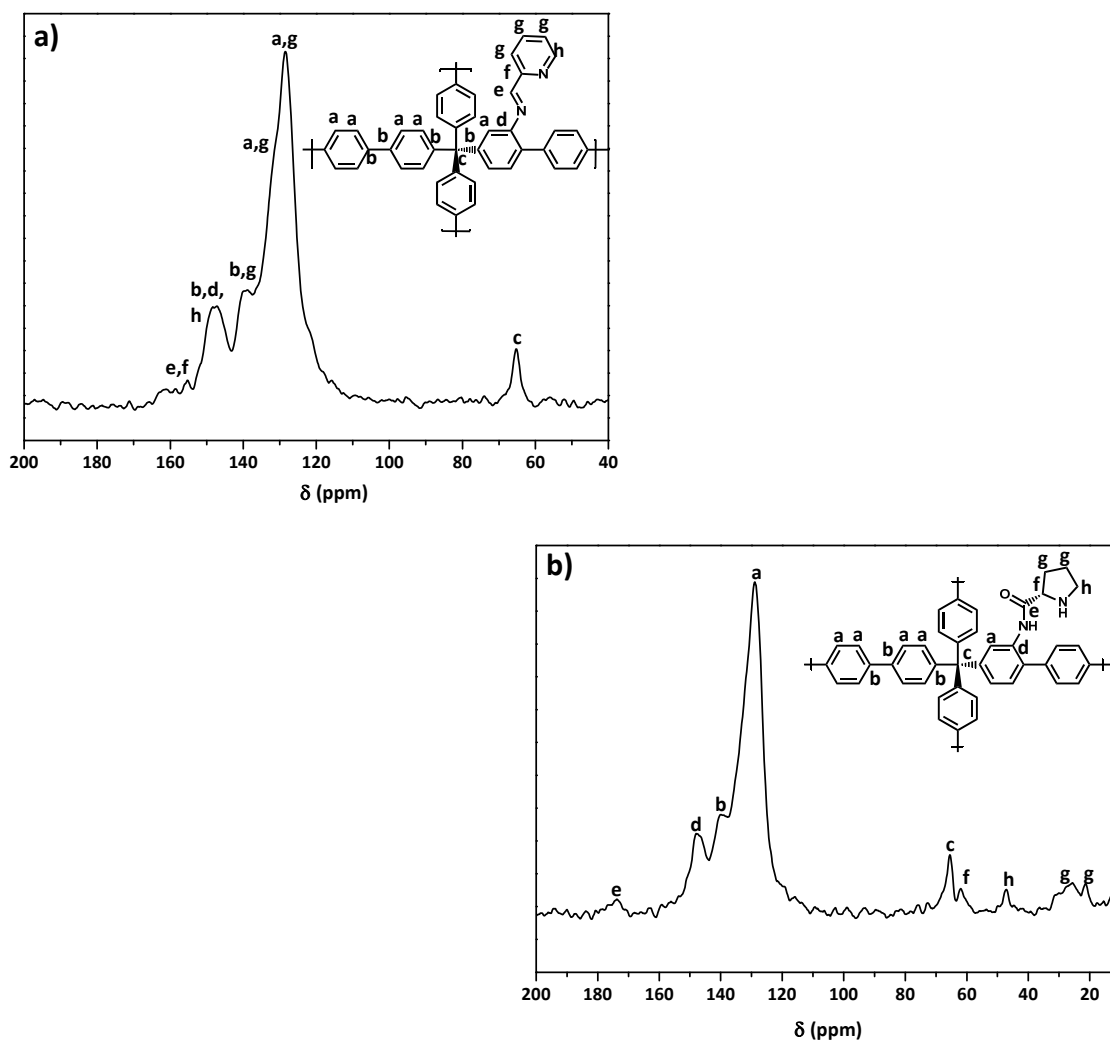


Figura 3.58: Espectros de ^{13}C -RMN de los PAFs-ligandos: a) **PAF-NPy**, b) **PAF-NPro**.

El espectro de FTIR del polímero **PAF-NPro** (Figura 3.59) mostró una señal a 1686 cm^{-1} que se asoció al grupo carbonilo de la amida, mientras que en el polímero **PAF-NPy** las señales correspondientes al enlace imina se solapan con las del material de partida.

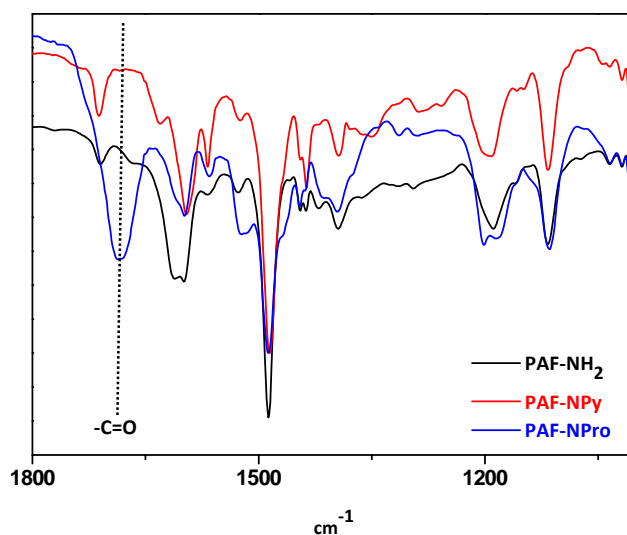


Figura 3.59: Espectros de FTIR de los PAFs-ligandos.

Los difractogramas de estos materiales (Figura 3.60) mostraron naturaleza amorfa, al igual que su precursor, aunque aparecen halos nuevos, que indican que en el derivado **PAF-NPy** se ha producido un cierto ordenamiento, probablemente inducido por las condiciones de la reacción.

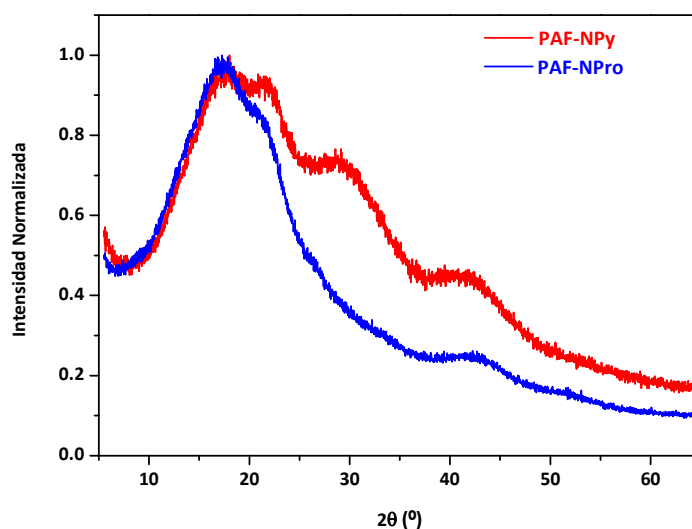


Figura 3.60: Difractogramas de los PAFs-ligandos.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno nos indicaron que seguían siendo materiales mesoporosos y que presentan una parte micro y macroporosa, con una forma muy similar a la del material de partida, **PAF-NH₂** (Figura 3.61).

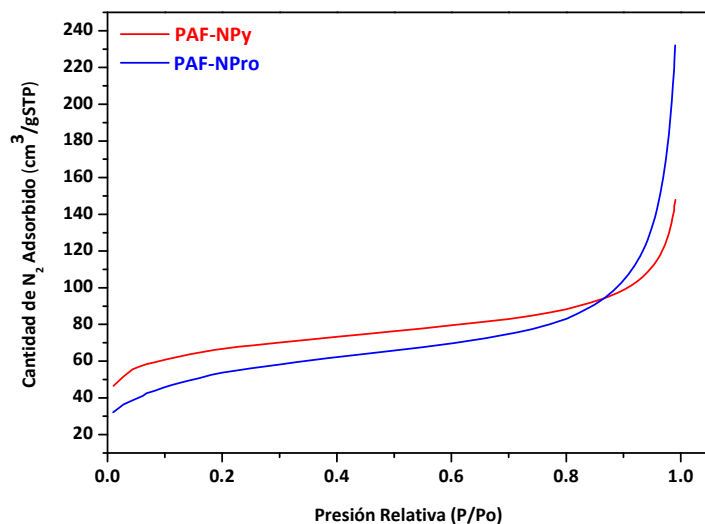


Figura 3.61: Isotermas de adsorción de nitrógeno de los PAFs-ligandos.

Si comparamos los valores de área superficial específica obtenida para estos PAFs-ligandos (Tabla 3.14) con la del material de partida **PAF-NH₂** se observa que en ambos casos el valor ha disminuido tras la introducción del ligando en el material.

Tabla 3.14: Parámetros de porosidad de los PAFs-ligandos.

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
PAF-NH ₂	248	9,5	0,223
PAF-NPy	216	5,7	0,191
PAF-NPro	190	10,9	0,334

Las imágenes de SEM (Figura 3.62) nos permitieron comprobar que la morfología era similar a la del polímero de partida.

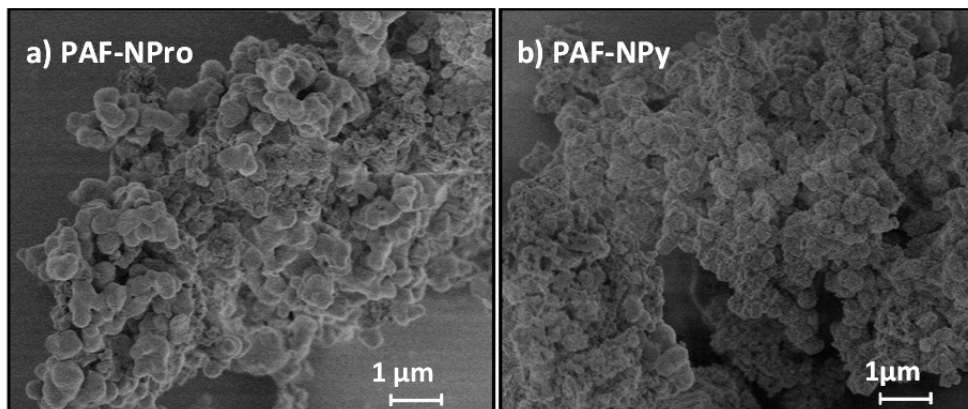


Figura 3.62: Imágenes de SEM de los PAFs-ligandos, **PAF-NPro** (a) y **PAF-NPy** (b).

A modo comparativo se prepararon catalizadores homogéneos con los mismos ligandos. Para ello se sintetizó un compuesto precursor, 4-tritilanilina (Figura 3.63), con un grupo amino que permite formar los correspondientes ligandos.

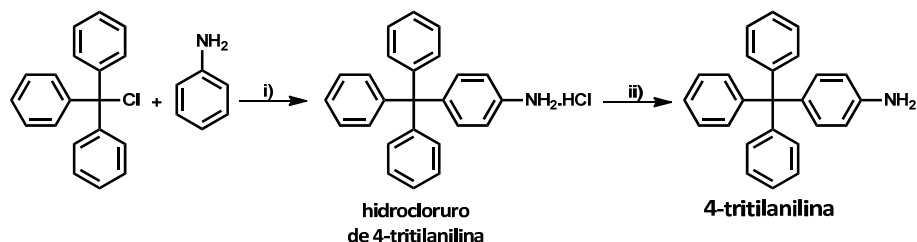


Figura 3.63: Esquema sintético del compuesto precursor, 4-tritilanilina. poner i) Δ y ii) CHCl_3 , NaOH 1M.

La síntesis de la 4-tritilanilina se llevó a cabo en dos pasos, por reacción del cloruro de trifenilmetilo con anilina a $210\text{ }^\circ\text{C}$, formándose la sal correspondiente, y posterior tratamiento con una disolución de hidróxido sódico 1M en cloroformo. El sólido blanco formado se purificó por recristalización obteniendo el producto final con un 72% de rendimiento.

Los ligandos se formaron por reacción de este precursor con picolinaldehído y N-*t*-Boc-L-prolina, dando lugar a los compuestos **NPy** y **NProBoc**, respectivamente. Para eliminar el carbamato de la prolina, el **NProBoc** se trató con cloroformiato de isopropilo y trietilamina obteniéndose el derivado **NPro** (Figura 3.64).

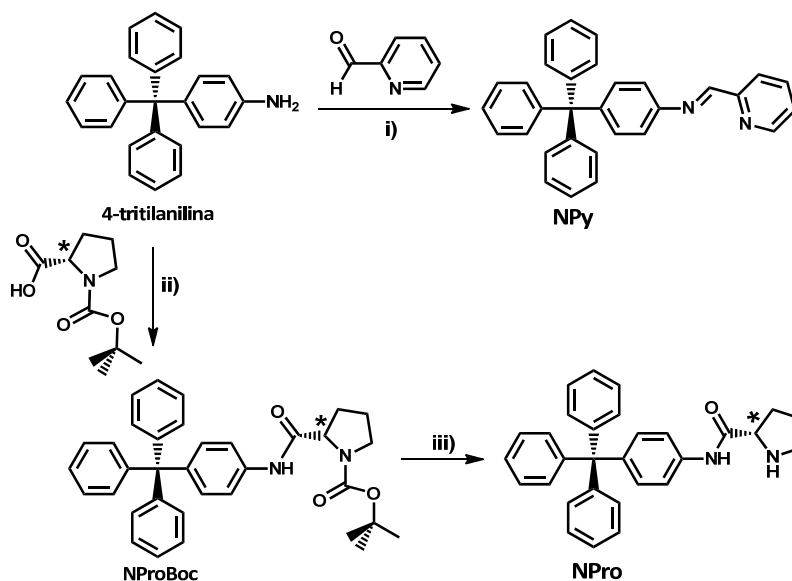


Figura 3.64: Esquema sintético de los ligandos homogéneos, condiciones de reacción: i) EtOH; ii) THF, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOC}$ l, Et_3N ; iii) TFA, CH_2Cl_2 .

Estos compuestos se caracterizaron por RMN, FTIR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **NPy** (Figura 3.65a) se observó una señal a 8,65 ppm asignada al hidrógeno del enlace imina (H_j) y las señales de los hidrógenos aromáticos del anillo de piridina a 8,71 (H_o), 8,20 (H_l), 7,81-7,76 (H_m) y 7,41-7,37 (H_n) ppm). El espectro de ^{13}C -RMN (Figura 3.65b) mostró la señal del carbono del enlace imina a 160,33 ppm (C_j), las señales de los carbonos de la piridina a 154,75 (C_k), 149,80 (C_o), 136,80 (C_m), 125,20 (C_n) y 121,96 ppm (C_l). A 64,90 ppm aparece una señal asignada al carbono cuaternario alifático (C_e).

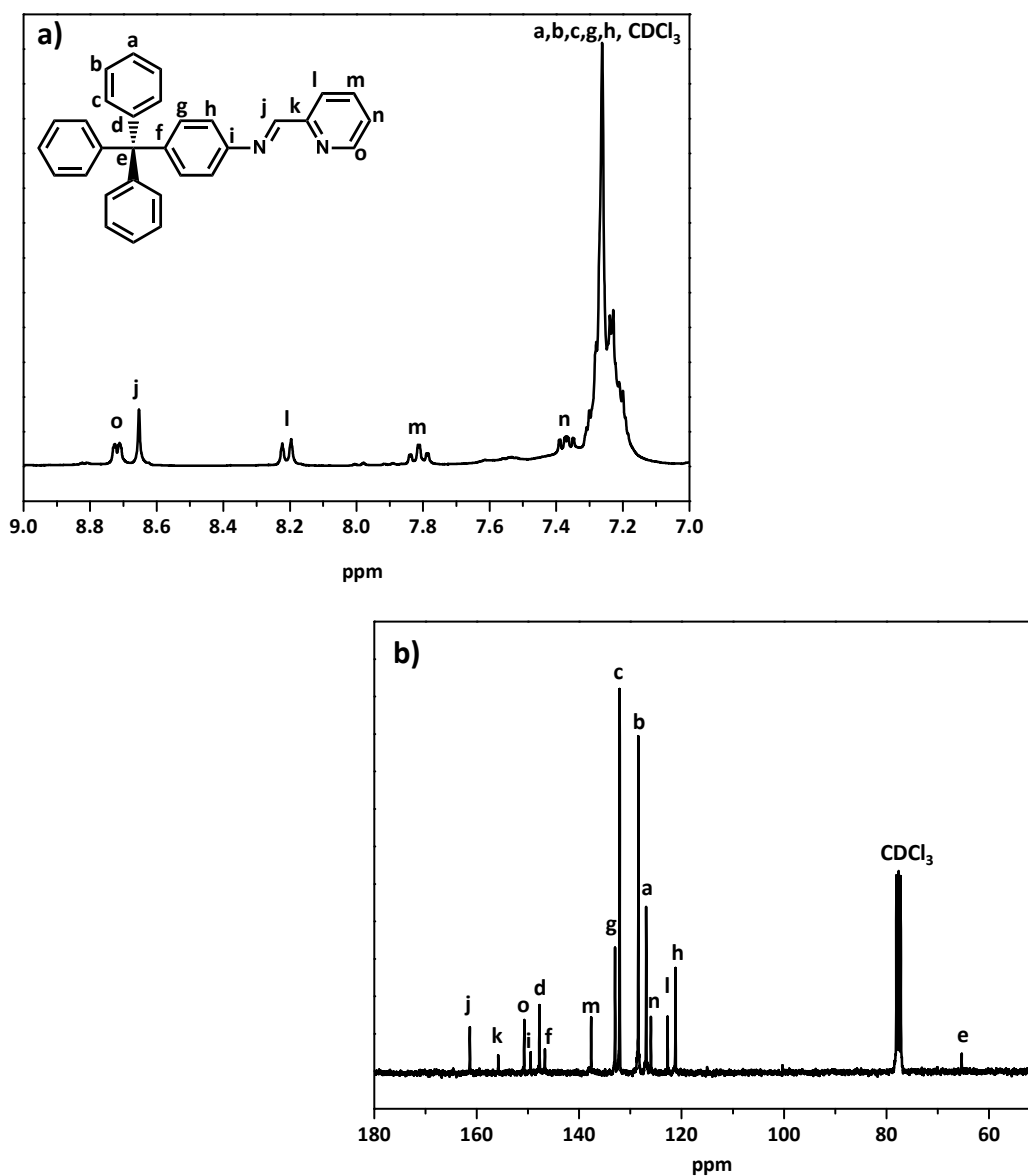


Figura 3.65: Espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN en CDCl_3 del derivado **NPy**.

El espectro de ^1H -RMN del **NPro** (Figura 3.66a) mostró una señal a 9,73 ppm que se asignó al protón del nitrógeno de la amida (H_j), y las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo de prolina a 3,88 (H_l), 3,05 (H_o), 2,08 y 2,24 (H_m y H_p) y 1,78 (H_n) ppm. De igual modo, el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 3.66b) mostró las señales correspondientes a los carbonos del ligando, observándose una señal a 173,50 ppm asignada al carbono carbonílico (C_k), las señales de los carbonos del anillo de prolina a 61,12 (C_l), 47,48 (C_o), 30,90 (C_m) y 26,42 (C_i) ppm. A 64,70 ppm se observó la señal del carbono cuaternario alifático (C_e).

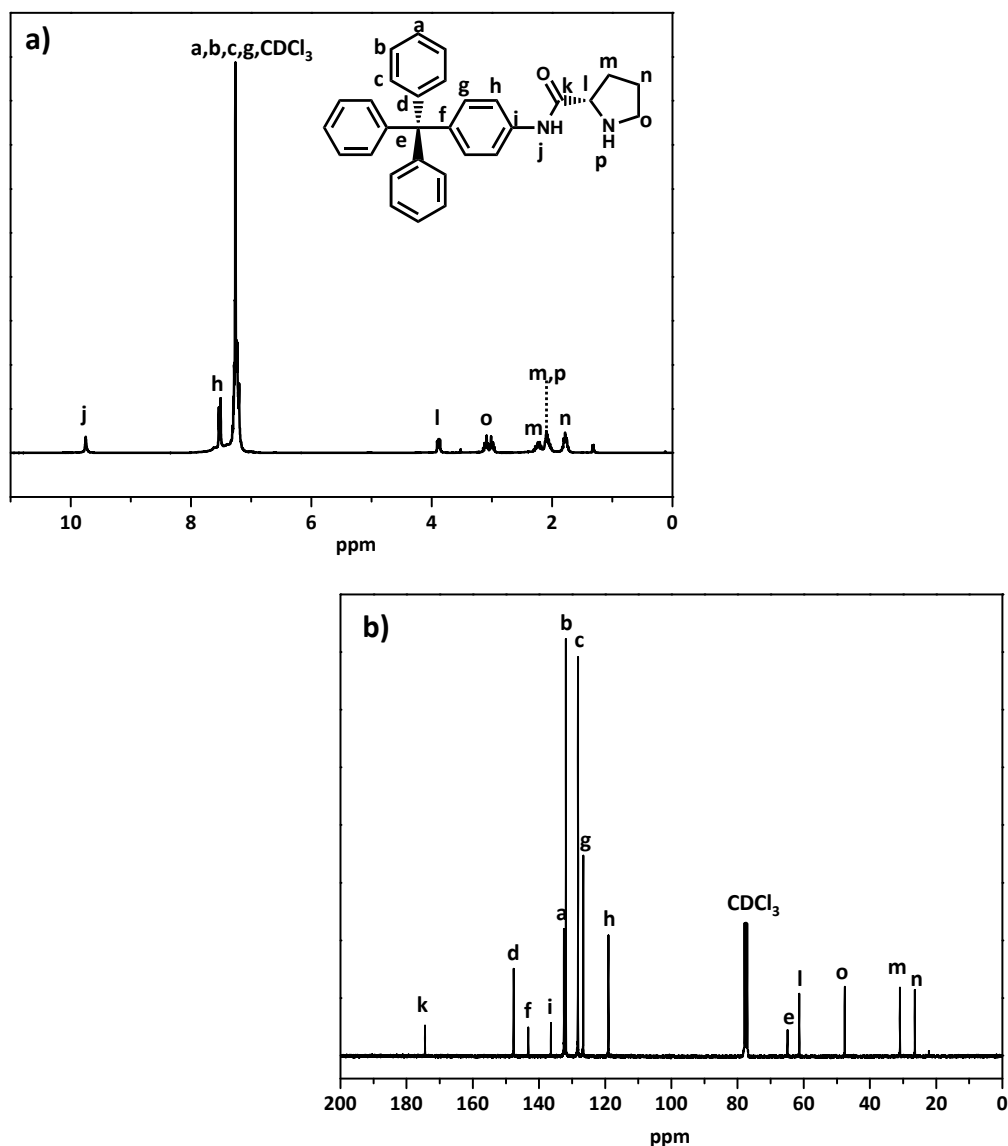


Figura 3.66: Espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN en CDCl_3 del derivado **NPro**.

La estructura química de estos materiales se confirmó mediante análisis elemental (Tabla 3.15) y espectroscopía de FTIR (Figura 3.67).

Tabla 3.15: Resultados de los análisis elementales de los ligandos.

Compuesto	%C (exp./cal.)	%H (exp./cal.)	%N (exp./cal.)
NPy	86,43/87,70	5,70/5,70	6,60/6,50
NPro	82,87/83,30	6,81/6,52	6,19/6,48

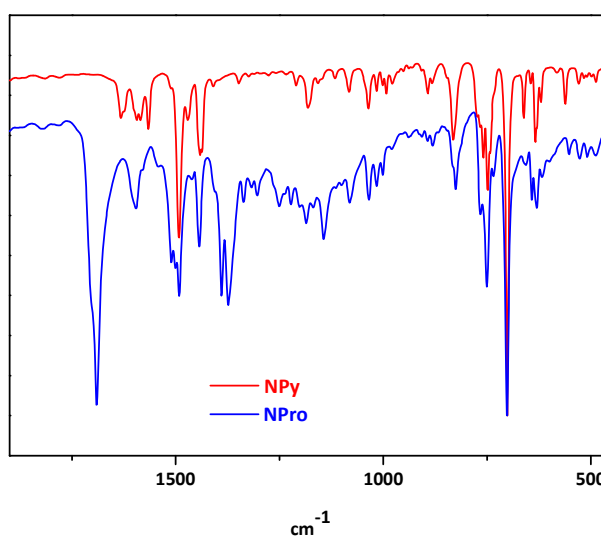


Figura 3.67: Espectros de FTIR de los ligandos.

Los espectros de FTIR mostraron las bandas características de los ligandos iminopiridina y prolina: 701, 750, 810 y 1487 cm^{-1} para el derivado **NPy** y 708, 742, 814, 1488 cm^{-1} para el derivado **NPro**. Las vibraciones de los enlaces C=N, C=O y C=C aparecen entre 1720 y 1570 cm^{-1} .

Estos ligandos unidos covalentemente a los soportes sólidos (**PAFs**) y a los compuestos análogos homogéneos presentan dos centros de coordinación que pueden interactuar con un metal de transición. En nuestro caso los elegidos fueron rodio(I) y cobre(I) para formar los complejos metálicos correspondientes. Los complejos de rodio(I) se emplearon como catalizadores en reacciones de hidrogenación y los complejos de cobre(I) en reacciones multicomponente (MCR) y de ciclopropanación.

a) Reacciones de Hidrogenación

Los catalizadores heterogeneizados de rodio(I) se prepararon siguiendo el siguiente esquema.

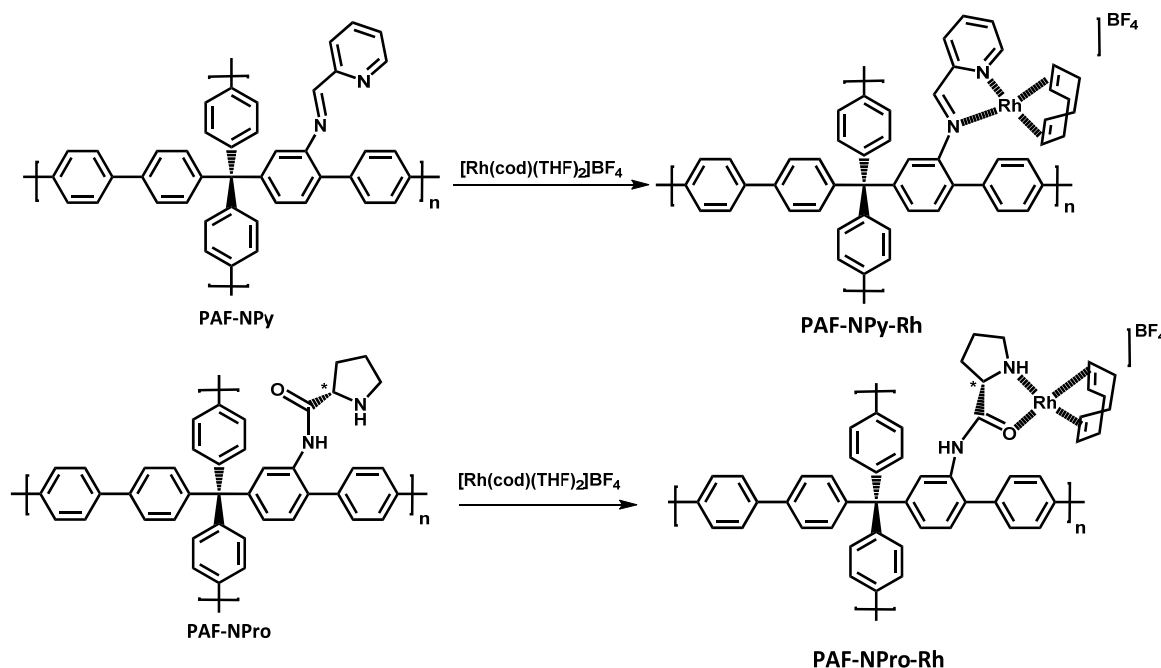


Figura 3.68: Esquemas sintéticos de los complejos heterogeneizados de rodio(I).

La incorporación del metal se realizó por reacción de los PAFs-ligandos con un 10% en peso de la sal de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ preparada *in situ* a partir de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Cl})]_2$ y AgBF_4 , en tetrahidrofurano a temperatura ambiente durante 48 horas. La cantidad de metal (Rh(II)) unido al soporte se determinó mediante ICP-AES, siendo de 1,5% en peso ($1,46 \text{ mmol g}^{-1}$) para el derivado **PAF-NPro-Rh** y de 2,2% en peso ($2,14 \text{ mmol g}^{-1}$) para el compuesto **PAF-NPy-Rh**.

Mediante ^{13}C -RMN de sólidos (Figura 3.69) se comprobó que el metal se había coordinado a los ligandos. Las señales más abundantes que muestran ambos espectros son las correspondientes a los carbonos aromáticos, que se observan entre 128 y 144 ppm. En el caso del derivado **PAF-NPy-Rh** se distinguen tres señales anchas, una entre 90-80 ppm, otra entre 70-80 ppm y otra en torno a 30 ppm que se asignaron al ciclooctadieno (cod) unido al metal, mientras que las señales de los carbonos de la piridina son indistinguibles. La señal del carbono del grupo imina se observó en torno a 151 ppm. En el caso del polímero **PAF-NPro-Rh** se detectaron dos señales, una a 73

ppm y otra a 30 ppm, que también se asignaron al ciclooctadieno, mientras que los carbonos de la prolina se observaron entre 20 y 60 ppm. El carbono carbonílico (C=O) se asoció a la señal observada entre 169 y 172 ppm.

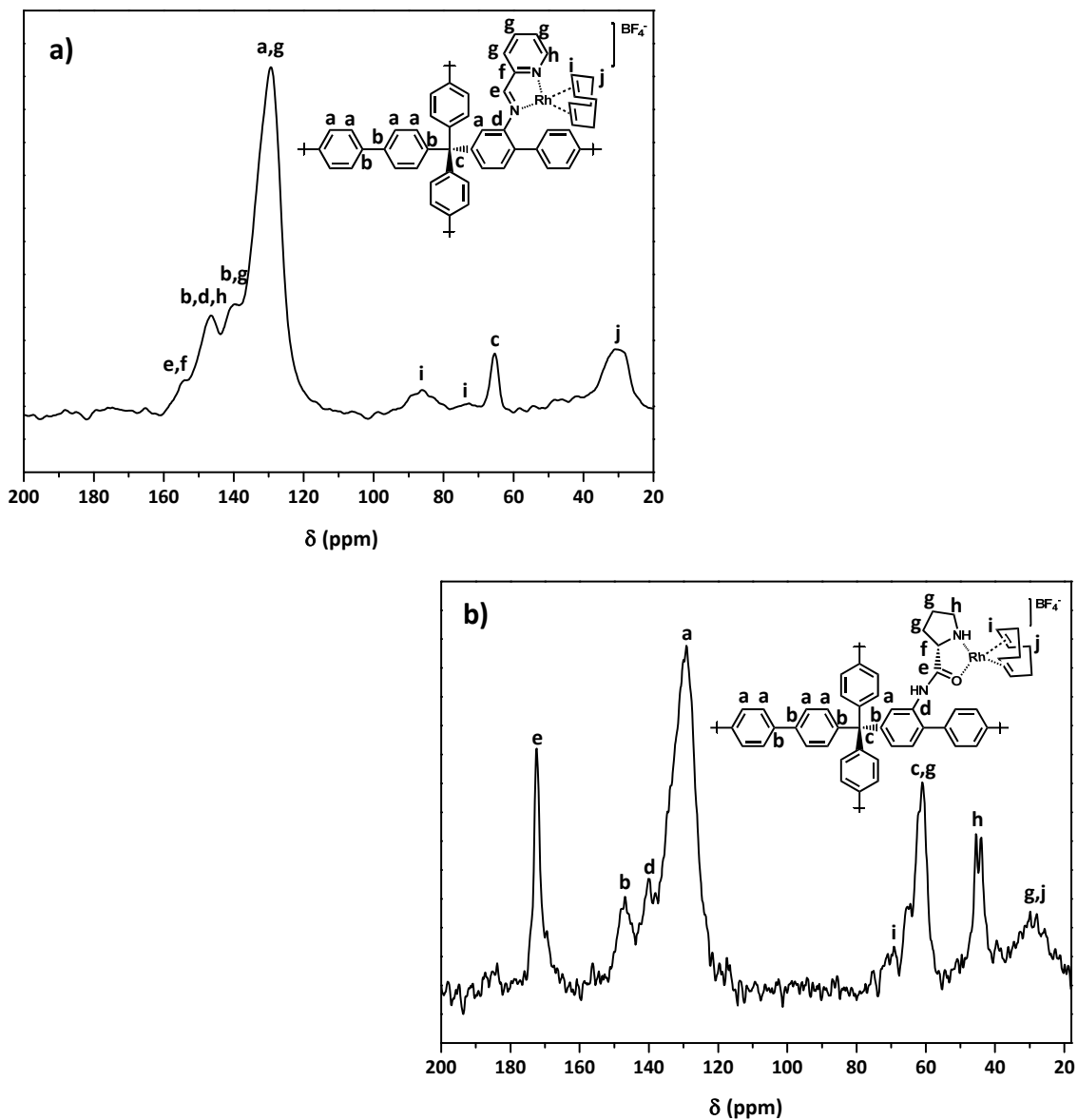


Figura 3.69: Espectros de ^{13}C -RMN de sólidos de los catalizadores de Rh(I): a) **PAF-NPy-Rh** y b) **PAF-NPro-Rh**.

Los espectros de FTIR (Figura 3.70) muestran una banda ancha entre $1180\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$, atribuida al enlace B-F del anión BF_4 . En el espectro del derivado **PAF-NPro-Rh** se observan dos señales asignadas a la vibración del enlace C=O, una banda débil a 1694 cm^{-1} y una intensa a 1597 cm^{-1} . En el espectro del compuesto **PAF-NPy-Rh** se observa una señal a 1599 cm^{-1} asociada al enlace imina (C=N). En estos casos no se observa apenas desplazamientos de las señales con respecto a los materiales precursores.

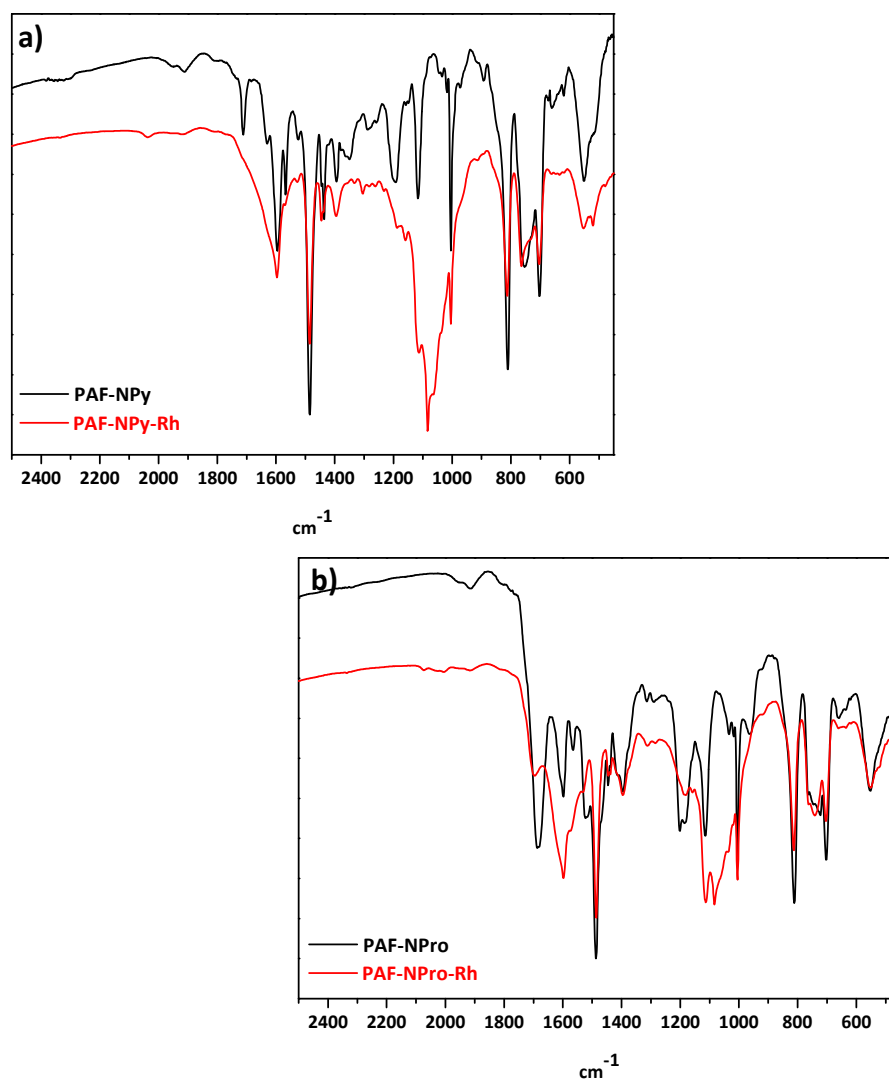


Figura 3.70: Espectros de FTIR de los catalizadores sólidos de Rh(I) comparados con sus precursores: a) **PAF-NPy-Rh** y **PAF-NPy**; b) **PAF-NPro-Rh** y **PAF-NPro**.

Los termogramas de los complejos de rodio(I) (Figura 3.71) mostraron que la incorporación de este metal en el soporte disminuye mucho la estabilidad térmica con respecto a los PAFs-ligandos. Si comparamos el termograma de la sal $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Cl})]_2$ con los obtenidos para los complejos de rodio(I) vemos que esta disminución de la temperatura se debe muy probablemente a la incorporación del metal.

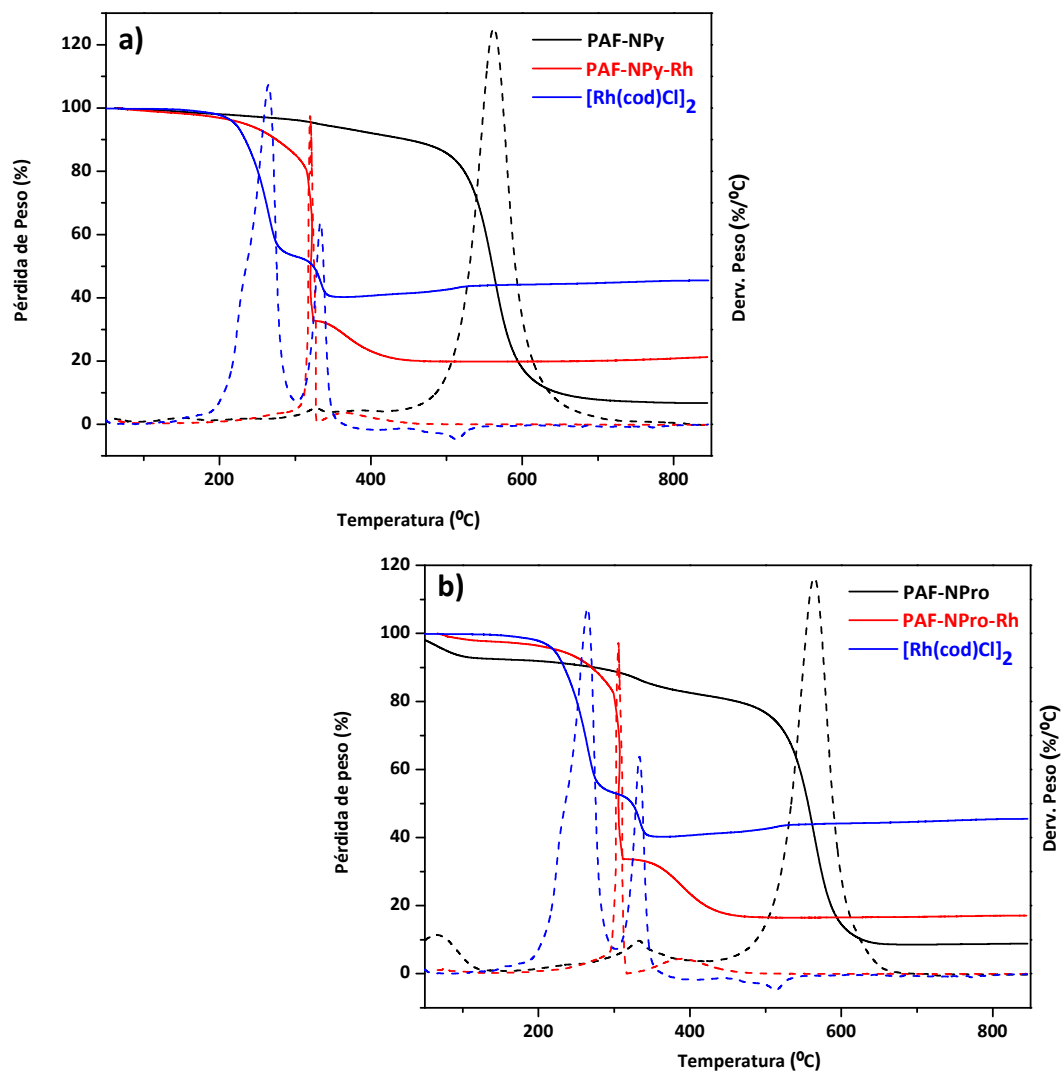


Figura 3.71: Termogramas de los PAFs-ligandos, PAFs-ligandos-Rh y la sal de Rh(I).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (Figura 3.72) mostraron la misma forma que las de los materiales de partida.

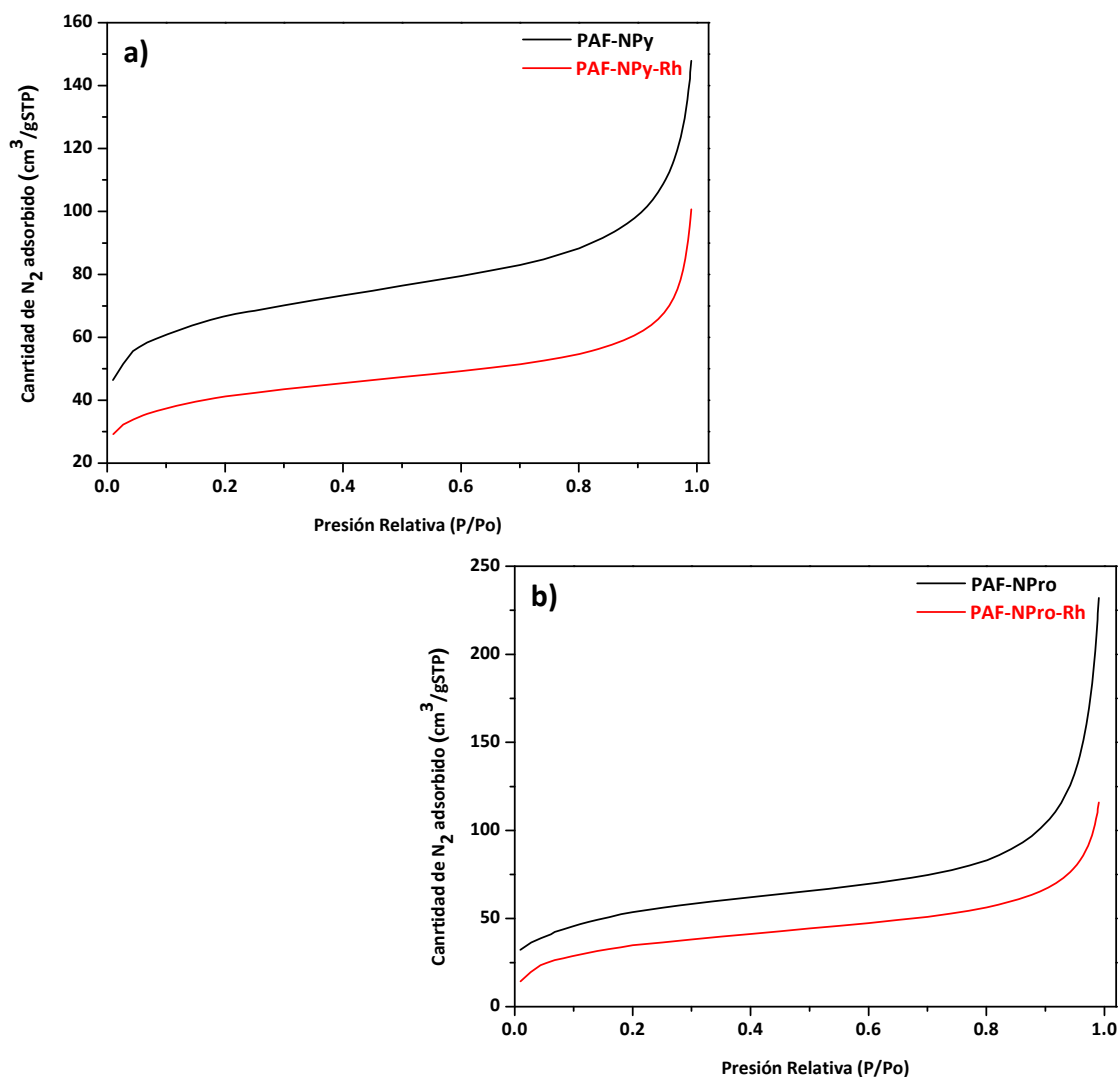


Figura 3.72: Isothermas de adsorción de nitrógeno de los PAFs-ligandos y los complejos de Rh(I). Observando los valores de las superficies específicas de la Tabla 3.15 podemos ver que con la coordinación del metal a los ligandos disminuye la superficie específica con respecto a la del material de partida.

Tabla 3.16: Parámetros de porosidad de los PAFs-ligandos y los catalizadores heterogéneos de Rh(I).

Polímero	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
PAF-NPy	216	5,7	0,191
PAF-NPy-Rh	139	5,7	0,142
PAF-NPro	190	10,9	0,334
PAF-NPro-Rh	158	12,9	0,224

Los difractogramas de los complejos (Figura 3.73) indicaron que se trataba de materiales amorfos, aunque las distancias de Bragg fueron diferentes a las de los PAFs-ligandos. Este reordenamiento estructural de la red polimérica podría ser atribuido a dos causas: la incorporación del metal a la red o por efecto del disolvente utilizado en la reacción de modificación.

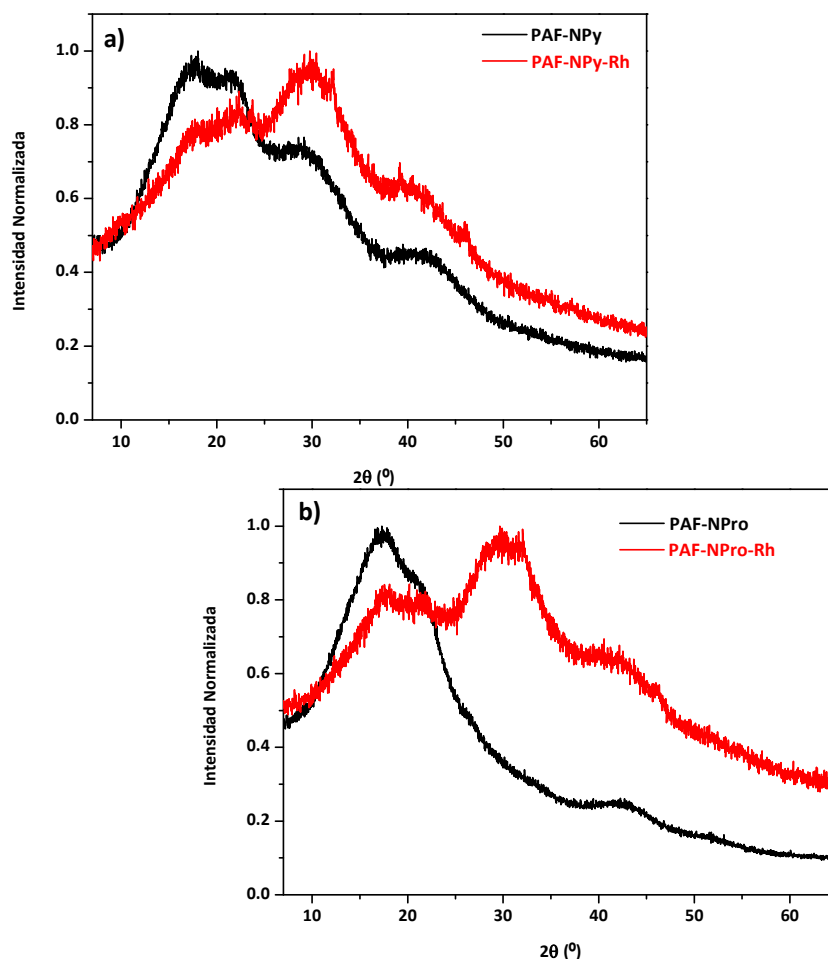


Figura 3.73: Difractogramas de WAXS de los PAFs-ligandos y los PAFs-ligandos-Rh(I).

Se comprobó tras tratamiento de los PAFs-ligandos con tetrahidrofurano a 60 °C durante 48 horas, sin presencia de la sal metálica de rodio(I) en el medio de reacción, que este cambio estructural era debido al disolvente, que induce plastificación, favorece la movilidad de las cadenas y produce reordenación del sistema, dando lugar a estructuras mas regulares.

Por último, mediante SEM (Figura 3.74) se comprobó que los catalizadores heterogeneizados de rodio presentaban una morfología similar a los PAFs-ligandos de partida (Figura 3.62, pag. 164).

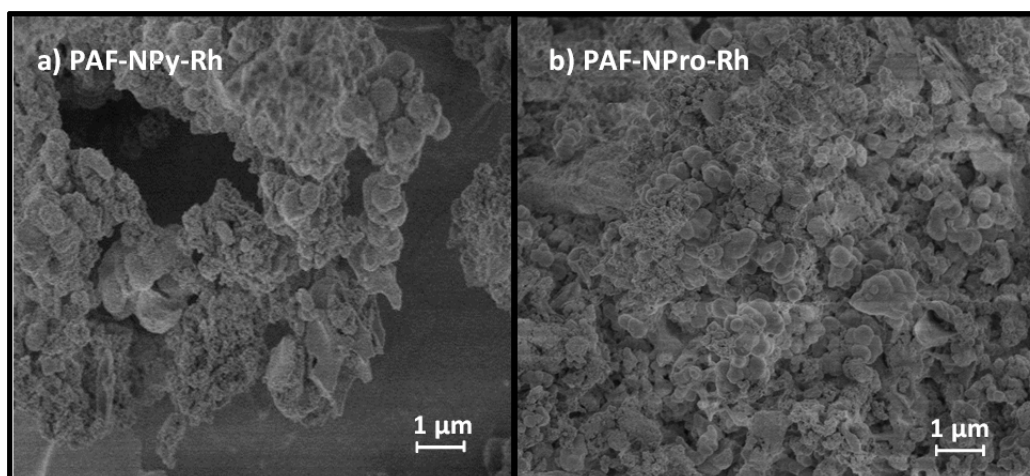


Figura 3.74: Imágenes de SEM de los PAFs-ligandos-Rh, **PAF-NPy-Rh** (a) y **PAF-NPro-Rh** (b).

A la vista de los resultados, estos complejos metálicos presentan buenas propiedades para ser empleados como catalizadores sólidos.

Se sintetizaron también los complejos metálicos homogéneos análogos a estos materiales, **NPy-Rh** y **NPro-Rh**, que sirvieron para comparar la actividad catalítica con los heterogéneos además de para comprobar cómo se coordinaba el metal a los ligandos (Figura 3.75).

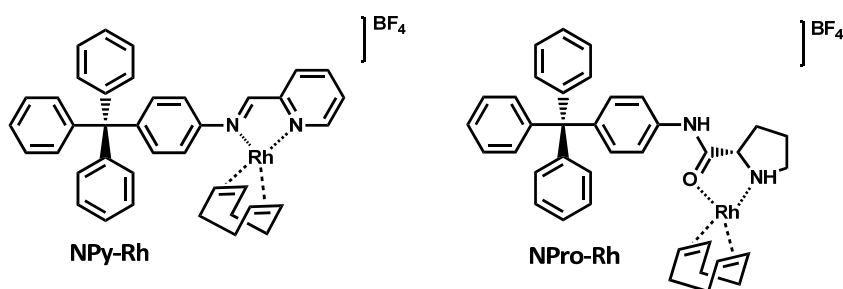


Figura 3.75: Representación de los complejos de Rh(I) solubles.

Los espectros de RMN del complejo **NP_y-Rh** (Figura 3.76) mostraron las señales asociadas al ligando imino-piridina. Se observaron las señales asignadas al ciclooctadieno lo que indica el rodio se encuentra coordinado al ligando. Sin embargo, no se observó un desplazamiento muy acusado de las señales asignadas a los carbonos de los enlaces imina del complejo metálico con respecto a los obtenidos para los ligandos.

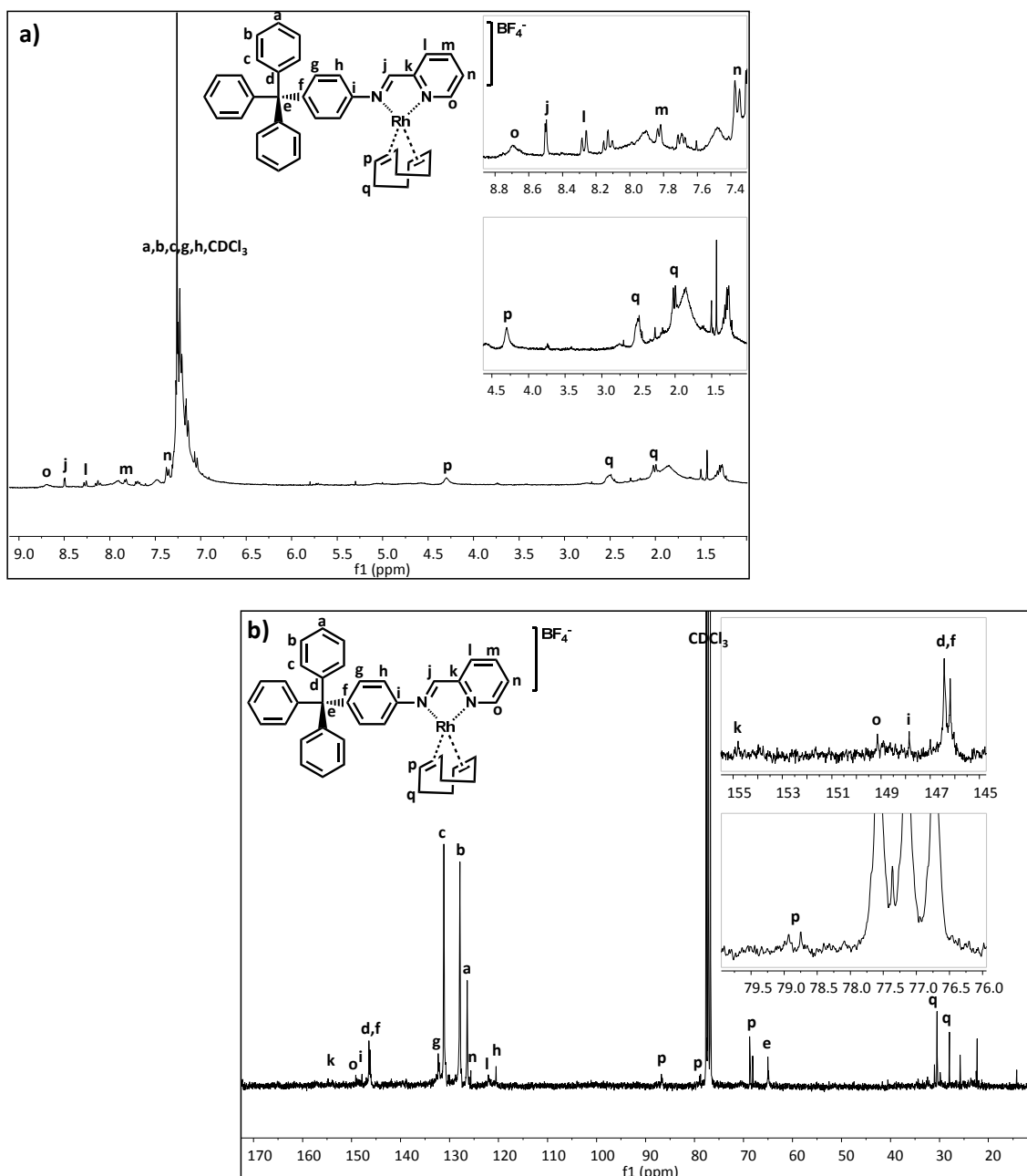


Figura 3.76: Espectros de RMN del complejo **NP_y-Rh** en CDCl₃: a) ¹H y b) ¹³C.

Los espectros de RMN del complejo **NPro-Rh** (Figura 3.77) mostraron las señales asignadas al ciclooctadieno además de las señales asociadas al ligando. Si comparamos los valores de los desplazamientos de los carbonos C_k (C=O, 182,66 ppm), C_l (C-Nprolina, 66,16 ppm) y C_o (CH-Nprolina, 50,43 ppm) del complejo metálico con los obtenidos para el ligando C_k (C=O, 173,50 ppm), C_l (C-Nprolina, 61,12 ppm) y C_o (CH-Nprolina, 47,48 ppm), observamos que todas las señales se han desplazado a campos bajos.

Estos resultados nos indicaron que el rodio(I) se ha coordinado a través del oxígeno del carbonilo del grupo amida y del nitrógeno de la prolina.

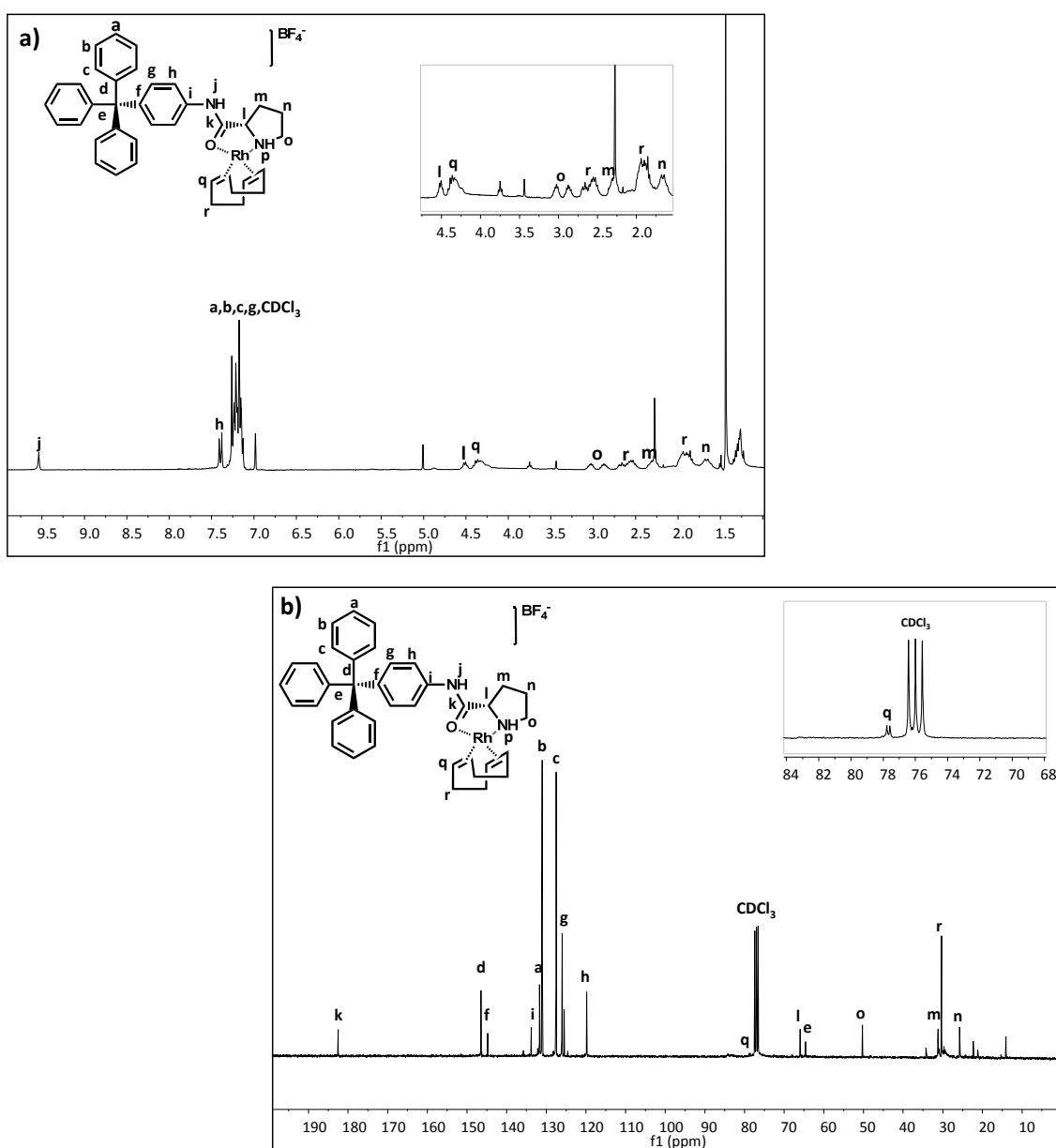


Figura 3.77: Espectros de RMN del complejo **NPro-Rh** en $CDCl_3$: a) 1H y b) ^{13}C .

La formación de estos complejos metálicos también fue confirmada mediante FTIR (Figura 3.78).

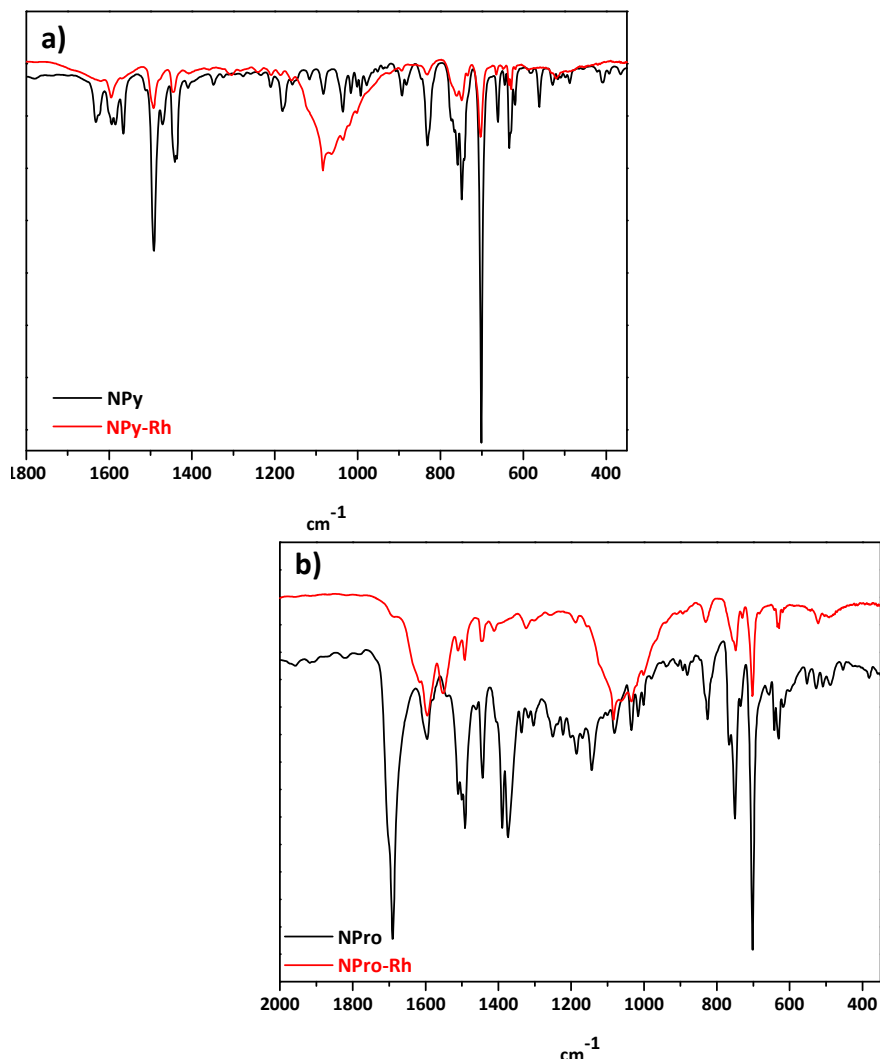


Figura 3.78: Espectros de FTIR de los ligandos y los complejos solubles de Rh(I): a) **NPy**, **NPy-Rh** y b) **NPro**, **NPro-Rh**.

Ambos espectros mostraron una banda ancha ente 1180 y 1060 cm⁻¹ asociada a la vibración del enlace B-F del ión BF₄⁻. En el espectro del complejo **NPro-Rh** puede observarse como la señal asociada al carbonilo del grupo amida se desplaza a frecuencias menores ($\Delta\nu=75$ cm⁻¹) con respecto a la del **NPro**, lo que también nos confirma que se ha producido la coordinación del metal al ligando a través de oxígeno del carbonilo.

Los resultados de ESI-MS obtenidos para los catalizadores solubles, **NPro-Rh** y **NPy-Rh**, fueron coherentes con la estructura propuesta para estos complejos: (m/z)=643 y (m/z)=635 respectivamente, valores correspondientes a [M⁺-BF₄⁻].

Tras confirmar la estructura de los complejos metálicos, tanto los catalizadores homogéneos como los heterogéneos se emplearon para promover reacciones de hidrogenación de iminas y alquenos (ver capítulo 2, pag. 87).

Los sustratos empleados para llevar a cabo estas reacciones son los siguientes:

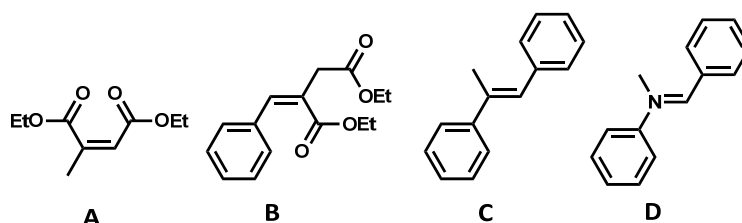


Figura 3.79: Sustratos usados para las reacciones de hidrogenación.

En primer lugar se llevó a cabo la optimización de las condiciones para reacción con los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Todas las hidrogenaciones se realizaron en un reactor bajo una presión de hidrógeno de 2 bares, etanol como disolvente y 40 °C de temperatura, siendo necesario un 0,1% molar de los catalizadores solubles y de los catalizadores heterogeneizados (proporción catalizador/sustrato=1:1000), exceptuando en el caso del sustrato D que es necesario usar un 1% molar de los catalizadores (proporción catalizador/sustrato=1:100). En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores quirales:

Tabla 3.17: Resultados de las reacciones de hidrogenación con los catalizadores quirales.^[a]

Entrada	Sustratos	NPro-Rh		PAF-NPro-Rh	
		%Conversión; h	TOF ^[c]	%Conversión; h	TOF ^[c]
1	A	100; 0,33	5400	99; 0,33	2880
2	B	88; 3,33	2364	90; 1	1950
3	C	96; 0,83	7000	100; 3,5	1303
4 ^[b]	D	80; 18	450	90; 20	624

[a] Condiciones: cat. 0,1%, P_{H₂}: 2 bar, T: 40 °C y EtOH. [b] Condiciones: cat. 1%, P_{H₂}: 4 bar, T: 70 °C y disolventes: tolueno/etanol (2:1). [c] mmol sust./mmol cat. h

Como se puede observar en la tabla, los TOFs obtenidos con el catalizador homogéneo **NPro-Rh** son mayores que con el correspondiente heterogéneo **PAF-NPro-Rh**, aunque las conversiones son muy similares. Además, en el caso del sustrato D se consigue una conversión casi total al producto deseado empleando el catalizador heterogéneo, cosa que no sucede para el homogéneo, sin que pierda su actividad. En la Figura 3.80 se representa la cinética de estas reacciones utilizando el catalizador homogéneo **NPro-Rh**:

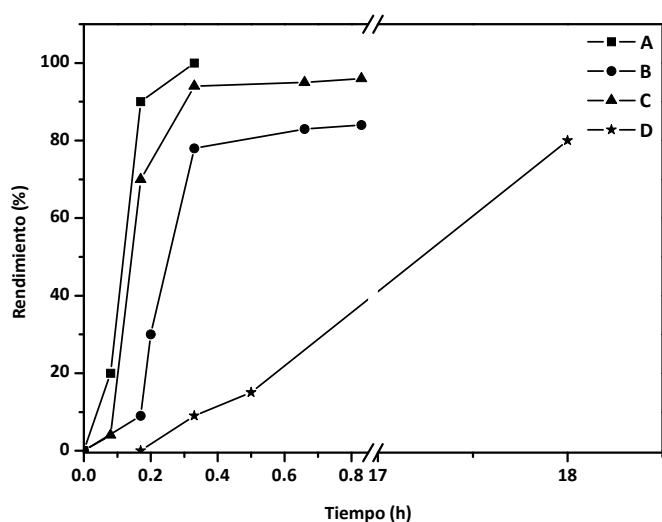


Figura 3.80: Cinéticas de las reacciones de hidrogenación con el catalizador **NPro-Rh**.

Las curvas cinéticas empleando el catalizador **PAF-NPro-Rh** son muy similares a las del homogéneo, aunque las reacciones son más lentas (menor TOF, Tabla 3.17). En la Figura 3.81 podemos ver la comparación entre las cinéticas de las reacciones de hidrogenación del sustrato C con los dos catalizadores **NPro-Rh** y **PAF-NPro-Rh**.

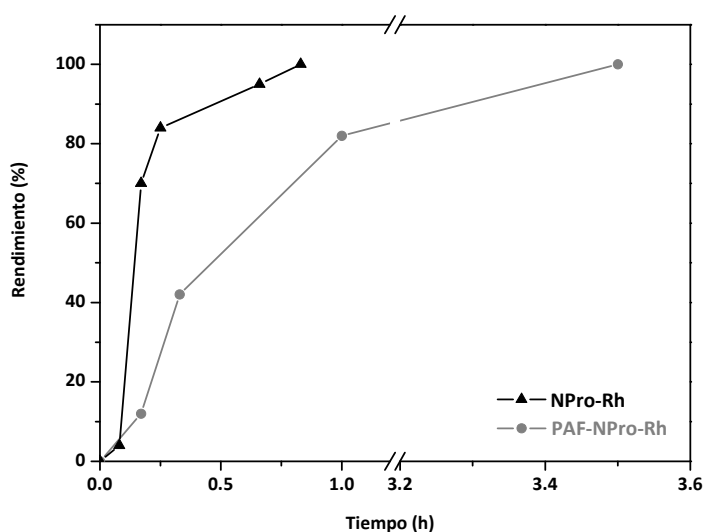
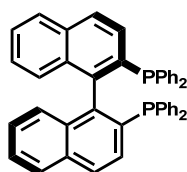


Figura 3.81: Comparación de las cinéticas de hidrogenación del sustrato C.

Tras analizar las reacciones por HPLC se comprobó que en todos los casos se obtenían mezclas racémicas. El **PAF-NPro-Rh** no dio lugar a enantioselectividad, pero si fue reutilizado en al menos 8 reacciones más sin que perdiera su actividad catalítica. Para intentar obtener exceso enantiomérico, se adicionó un auxiliar quiral, en nuestro caso BINAP (Figura 3.82). Se realizaron dos tipos de experimentos: en primer lugar se prepararon catalizadores solubles que incorporasen este ligando y en segundo lugar se adicionó BINAP *in situ* en el medio de reacción junto con los catalizadores solubles de rodio(I).

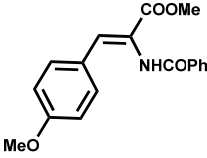


(R)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno

Figura 3.82: Estructura del ligando auxiliar BINAP.

A modo de ejemplo, en la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos en la hidrogenación del alqueno B, empleando los catalizadores con ligando quiral (prolina) y auxiliar quiral (BINAP).

Tabla 3.18: Resultados de las reacciones de hidrogenación con los catalizadores homogéneos quirales.^[a]

Entrada	Catalizador	Sustrato	Conv. (%), h	TOF ^[b]
1	NPro-Rh		100, 3	523
2	NPro[RhBINAP]		100, 3	431

[a] Condiciones: cat. 1%, en presencia de BINAP como auxiliar quiral, P_{H₂}: 4 bar, T: 70 °C, disolvente: tolueno/etanol 2/1. [b] mmol sust./mmol cat. h.

Aparte de estos experimentos, se ensayaron también otros alquenos e iminas. En todos los casos se comprobó que el sistema **NPro[RhBINAP]** era activo catalíticamente, presentando cinéticas y valores de TOFs muy parecidos a los obtenidos con el **NPro-Rh**. Cuando se analizaron las mezclas de reacción por HPLC, no se observó enantioselectividad en ningún caso, motivo por el cual estos sistemas no se prepararon empleando los soportes sólidos.

b) Reacciones de ciclopropanación y reacción multicomponente

Para promover estas reacciones, se prepararon catalizadores heterogéneos de cobre por reacción de los PAFs-ligandos con un 30% en peso de una sal metálica de cobre(I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, empleando como disolvente acetonitrilo y calentando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas (Figura 3.83).

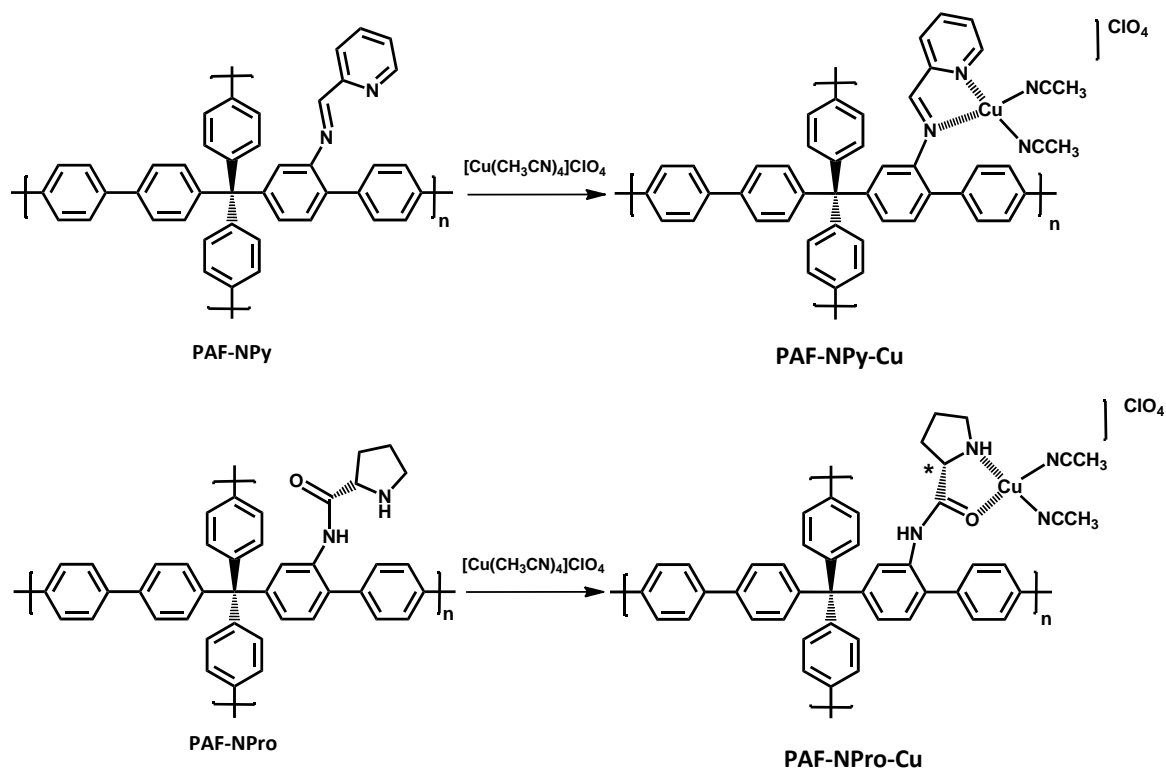


Figura 3.83: Esquemas sintéticos de los catalizadores heterogéneos de cobre(I).

La cantidad de metal unida al ligando se determinó mediante ICP-AES, obteniendo como resultado entre 0,45-0,50% en peso ($0,35\text{-}0,40\text{ mmol g}^{-1}$) de cobre(I). Mediante FTIR y ^{13}C -RMN se confirmó la coordinación del metal a los ligandos.

Los espectros de FTIR mostraron las señales correspondientes a los ligandos imino-piridino y prolina. En el caso del complejo **PAF-NPy-Cu** se observó un desplazamiento de la señal asociada al enlace imina $\text{C}=\text{N}$, comparando con el **PAF-NPy**, debido a la fuerte interacción del metal con los N del ligando. En el caso del derivado **PAF-NPro-Cu** se observó como la señal del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de la amida se desdoblaba ($1732, 1690\text{ cm}^{-1}$), debido a la coordinación del metal al oxígeno. La señal del enlace $\text{Cl}-\text{O}$ del anión ClO_4^- aparece a 1120 cm^{-1} , lo que confirmó la formación de los complejos metálicos (Figura 3.84).

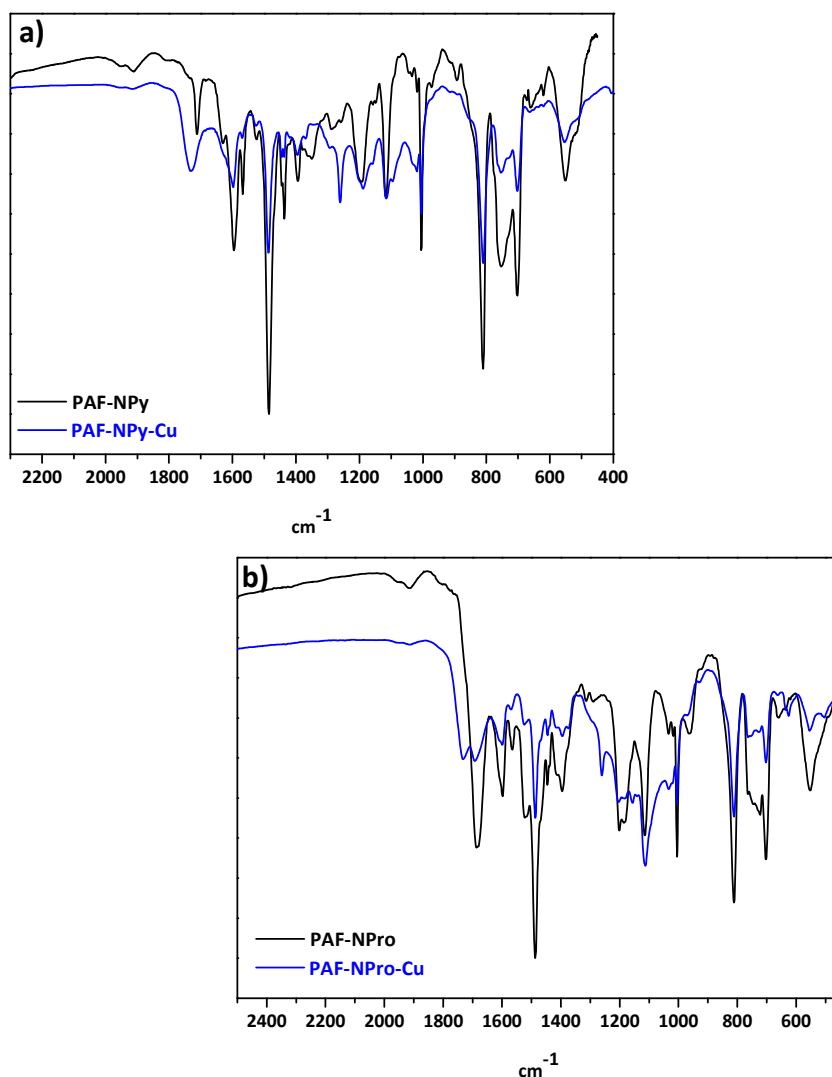


Figura 3.84: Espectros de FTIR los PAFs-ligandos y de los correspondientes catalizadores de Cu(I).

Los espectros de ^{13}C -RMN de sólidos (Figura 3.85) presentaron mayoritariamente señales asignadas a los grupos aromáticos, entre 128 y 144 ppm. Ambos materiales mantienen la misma estructura química que el PAF-ligando del que derivan. El espectro del complejo **PAF-NPy-Cu** mostró una señal débil a 151 ppm correspondiente al carbono del grupo imina ($-\text{HC}=\text{N}-$) mientras que el espectro del **PAF-NPro-Cu** presentó una señal a 169 ppm atribuida al carbono del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$). En ambos casos no se observó desplazamiento de estas señales con respecto a los materiales precursores. La señal correspondiente a los grupos metilos del ligando CH_3CN se observó a 30 ppm ($-\text{CH}_3$).

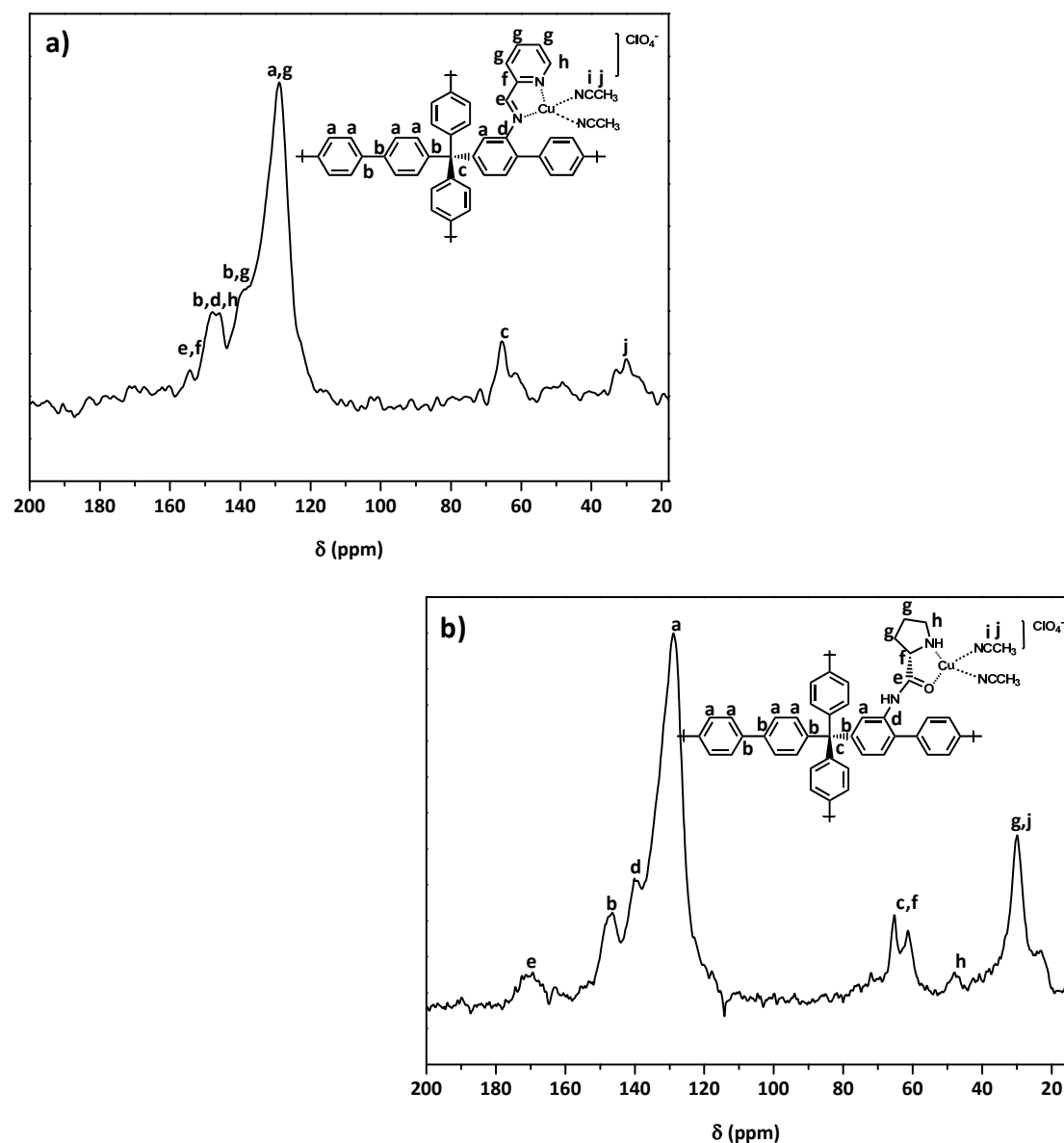


Figura 3.85: ^{13}C -RMN de los catalizadores heterogéneos de Cu(I).

Las temperaturas de degradación de los complejos metálicos (Figura 3.86) fueron inferiores que la de los materiales precursores, aunque la diferencia no fue tan acusada como en el caso de los complejos de rodio(I).

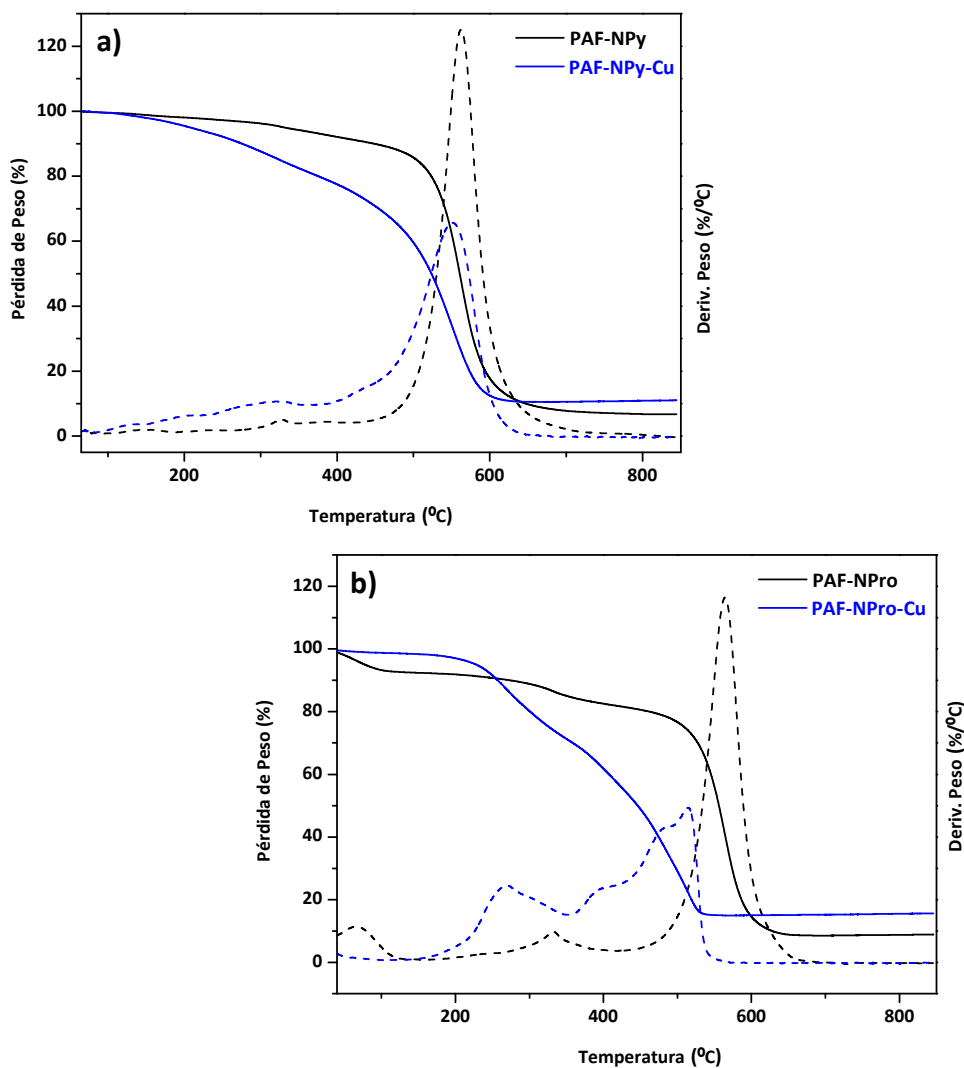


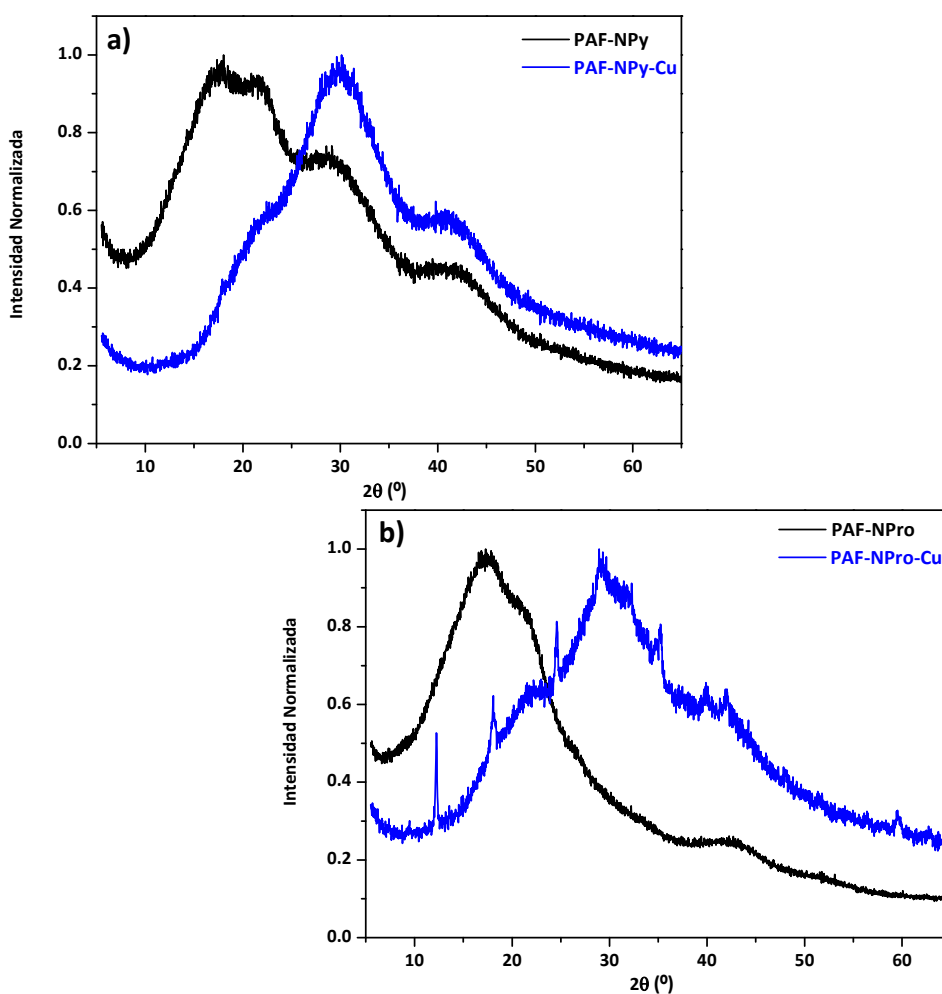
Figura 3.86: Termogramas de los PAFs-ligandos y los correspondientes catalizadores de Cu(I).

También se determinaron los parámetros de porosidad mediante medidas de adsorción de nitrógeno (Tabla 3.19). Como es habitual, la incorporación del metal dio lugar a una reducción de la superficie específica y del volumen de poro con respecto al PAF-ligando de partida.

Tabla 3.19: Parámetros de porosidad de los PAFs-ligandos y los catalizadores heterogéneos de Cu(I).

Polímero	S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
PAF-NPy	216	5,7	0,191
PAF-NPy-Cu	174	5,0	0,181
PAF-NPro	190	10,9	0,334
PAF-NPro-Cu	173	9,2	0,234

Los difractogramas de estos materiales (Figura 3.87) indicaron que eran materiales amorfos, pero las distancias de Bragg observadas fueron diferentes a los de los materiales precursores. Al igual que con los PAFs-ligandos-Rh, se comprobó que el reordenamiento de la red polimérica se debe al disolvente.

**Figura 3.87:** Difractogramas (WAXS) de los PAFs-ligandos y los correspondientes catalizadores de Cu(I).

Al igual que los PAFs-ligandos-Rh, estos complejos de cobre(I) mostraron una morfología muy similar a la de los materiales precursores, con partículas aglomeradas esféricas.

Al igual que en el caso anterior, se prepararon complejos metálicos de cobre(I) solubles (Figura 3.88) con una estructura análoga a los complejos sólidos.

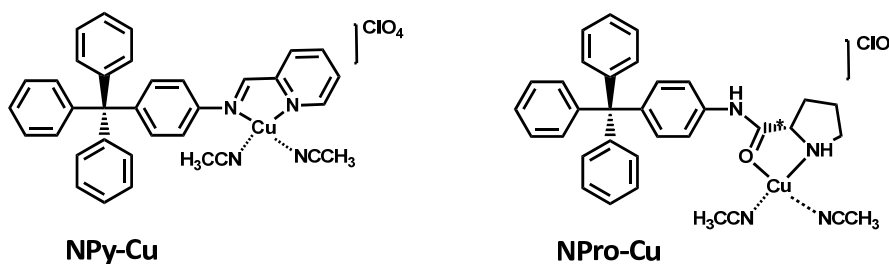


Figura 3.88: Estructura de los catalizadores solubles de Cu(I).

Estos complejos se sintetizaron por reacción de la sal de cobre(I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, con los correspondientes ligandos, **NPy** y **NPro**. Los espectros de ^1H -RMN mostraron señales muy anchas y desplazadas a campo alto en comparación con las señales de los ligandos no coordinados. Mediante ESI-MS se detectaron los picos de las masas moleculares a $(m/z)=546$ para el **NPy-Cu** que corresponde al complejo $[(\text{NPy})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]$ y a $(m/z)=531$ para el **NPro-Cu** que corresponde a $[(\text{NPro})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Mediante espectroscopía de FTIR se comprobó la coordinación del metal a los ligandos (Figura 3.89). La señal asignada a la tensión $\text{C}=\text{O}$ del grupo amida del **NPro-Cu** se desplazó a frecuencias menores ($\Delta\nu=75\text{ cm}^{-1}$) respecto a la del ligando **NPro**, lo que indica que la coordinación del Cu(I) tiene lugar a través del oxígeno del grupo carbonilo. Ambos espectros mostraron dos bandas a 1166 y 1080 cm^{-1} , que corresponden a la vibración del enlace $\text{Cl}-\text{O}$.

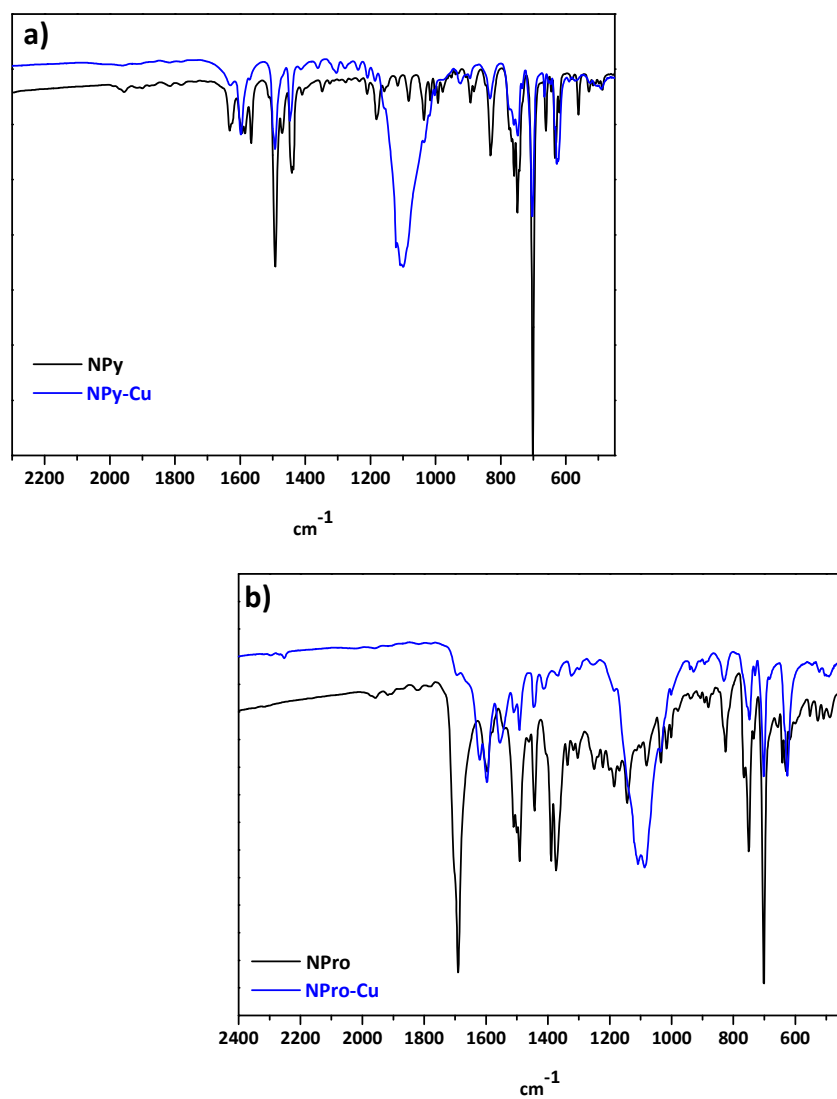


Figura 3.89: Espectros FTIR de los ligandos y los catalizadores homogéneos de Cu(I).

b.1) Reacciones de ciclopropanación de alquenos

Las reacciones de ciclopropanación de olefinas, por reacción de diferentes alquenos con diazoacetato de etilo, se llevaron a cabo de manera análoga a lo descrito en el Capítulo 2 de esta tesis doctoral (pag. 80).

Para establecer las condiciones óptimas de reacción, se realizaron una serie de experimentos empleando estireno (Figura 3.90), y como catalizador el derivado homogéneo **NPY-Cu** (en disolución) o el catalizador heterogeneizado **PAF-NPY-Cu** (en estado sólido). Las mezclas de reacción se analizaron mediante GC y GCMS. Los productos principales que se formaron fueron los correspondientes ciclopropanos (como mezclas cis/trans), junto con pequeñas cantidades de productos de acoplamiento del diazocompuesto.

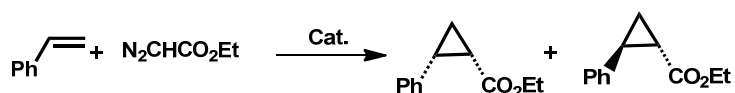


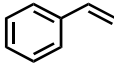
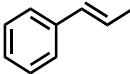
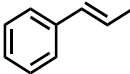
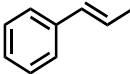
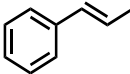
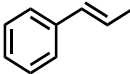
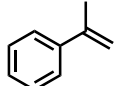
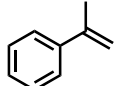



Figura 3.90: Esquema sintético de la ciclopropanación del estireno con diazoacetato de etilo.

Los mejores rendimientos (ciclopropanos) se alcanzaron con un 5% molar de catalizador homogéneo y un 10% molar de catalizador heterogeneizado. También se investigó el efecto del disolvente y la temperatura, observando que por debajo de 40 °C solo se formaban los productos de acoplamiento del diazoacetato de etilo, principalmente fumarato y maleato, independientemente del disolvente usado. La mayor proporción de ciclopropanos se consiguió empleando dicloroetano como disolvente y una temperatura de 60 °C. El aumento de la temperatura no mejoró en ningún caso los rendimientos obtenidos. La velocidad de adición del diazoacetato fue un parámetro determinante para la formación de los ciclopropanos, observándose que cuando se añadía rápidamente se obtenían mayoritariamente productos de acoplamiento, mientras que cuando se añadía lentamente (durante 4 h) con una bomba de jeringa, los productos deseados se obtenían con alto rendimiento y alta selectividad.

En base a estos resultados, las condiciones de reacción optimizadas implican la adición del diazocompuesto durante 4 h, dicloroetano como disolvente a 60 °C y un tiempo de reacción de 24 horas para los catalizadores heterogeneizados. En el caso de los catalizadores homogéneos, el tiempo de reacción viene determinado por el tiempo de vida del complejo metálico.

Se evaluó la reactividad de estos catalizadores en reacciones de ciclopropanación de distintos alquenos, resultando ser muy efectivos, tal y como se muestra en la Tabla 3.20. Los catalizadores de cobre soportados (**PAF-NPy-Cu** y **PAF-NPro-Cu**) requieren tiempos de reacción más largos que los catalizadores homogéneos para alcanzar altos rendimientos. Cuando el sustrato fue estireno se obtuvieron rendimientos altos, convirtiéndose en ciclopropanocarboxilatos casi completamente (entradas 1-4). En el caso del complejo **PAF-NPro-Cu** se observó una menor enantioselectividad que con el catalizador homogéneo análogo, **NPro-Cu** (isómero trans: ee = 60%, entrada 3, frente a 40%, entrada 4). El β -metilestireno (entradas 5-7) y el α -metilestireno (entradas 8-10) también se convirtieron en los ciclopropanos correspondientes con éxito, con buenos rendimientos y con una diastereoselectividad moderada. La ciclopropanación de 2,3-dihidropirano condujo a una proporción de ciclopropanos trans/cis de 95:5 en presencia del catalizador homogéneo **NPro-Cu** y de 75:25 para el catalizador sólido **PAF-NPro-Cu**. Sin embargo, si comparamos los resultados de enantioselectividad (ee), el derivado **PAF-NPro-Cu** proporcionó mejores resultados que el correspondiente homogéneo **NPro-Cu** (isómero trans: ee = 47%, entrada 12, frente a 85%, entrada 13). Parece claro que el impedimento estérico de los sustratos desempeña un papel importante en la disminución de la reactividad, probablemente debido a las limitaciones de difusión dentro de los poros.

Tabla 3.20: Resultados de las reacciones de ciclopropanación empleando los catalizadores de cobre(I).^[a]

Entrada	Cat. (%mol)	Sustrato	% Conv., h (% Sel.) ^[b]	<i>trans/cis</i>	ee (%) ^[c]
1	NPy-Cu (5)		69, 2 (90)	85/15	0
2	PAF-NPy-Cu (10)		91, 23 (90)		
3	NPro-Cu (5)		62, 3 (50)	70/30	0
4	PAF-NPro-Cu (10)		82, 18 (50)		
5	NPy-Cu (5)		40, 2 (100)	85/15	60
6	NPro-Cu (5)		60, 18 (100)		
7	PAF-NPro-Cu (10)		82, 3 (95)	70/30	40^[d]
8	NPy-Cu (5)		90, 18 (95)		
9	NPy-Cu (5)		57, 18 (60)	70/30	0
10	NPro-Cu (5)		60, 18 (60)		
11	PAF-NPro-Cu (10)		92, 18 (50)	85/15	40^[d]
12	NPy-Cu (5)		96, 18 (99)		
13	NPy-Cu (5)		66, 2 (97)	55/45	0
14	NPro-Cu (5)		72, 2 (97)		
15	PAF-NPro-Cu (10)		96, 18 (99)	55/45	<5
16	NPy-Cu (5)		96, 18 (99)		
17	NPy-Cu (5)		65, 3 (97)	94/6	0
18	NPro-Cu (5)		91, 16 (97)		
19	PAF-NPro-Cu (10)		97, 2 (95)	95/5	47
20	NPro-Cu (5)		96, 18 (80)		
21	PAF-NPro-Cu (10)		96, 18 (80)	75/25	85^[d]
22	NPro-Cu (5)		96, 18 (80)		

[a] Condiciones: T: 60 °C, ClCH₂CH₂Cl. [b] Selectividad en la formación de ciclopropanos. [c] El enantiómero del diastereoisómero *trans* se determinó por HPLC (columna quiral OD-H, hexano/isopropanol: 95/5). [d] Valor promedio de 10 experimentos.

Los PAFs-ligandos presentan una pequeña proporción de grupos amino que pueden quedar libres en el material o coordinados con Cu(I), lo que podría afectar a la actividad del catalizador en el medio de reacción. Para confirmar que la reacción tiene lugar únicamente a través del metal unido a los ligandos, se sintetizó un complejo de Cu(I), **PAF-NH₂-Cu** (Figura 3.91), utilizando el **PAF-NH₂** y la sal [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄.

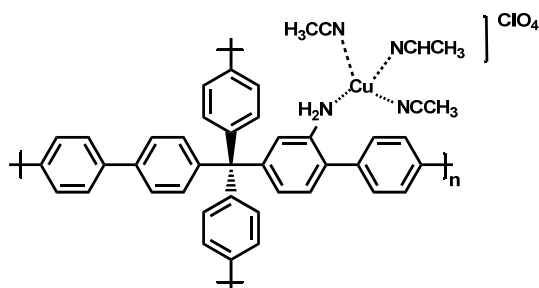


Figura 3.91: Estructura del catalizador heterogeneizado **PAF-NH₂-Cu**.

La cantidad de metal incorporado al material se determinó por ICP-AES, detectándose un 0,05% en peso ($0,04 \text{ mmol g}^{-1}$) de Cu(I). Este complejo metálico fue utilizado como catalizador en ciclopropanación del estireno, empleando las condiciones optimizadas para los PAFs-ligandos-Cu(I). Después de 24 horas de reacción apenas se observó la formación de los productos deseados, obteniéndose solo un 14% de rendimiento. Este resultado nos indicó que la presencia de aminas no afectaba a la actividad del complejo metálico formado con los ligandos.

Los resultados de diastereoselectividad y enantioselectividad (Tabla 3.21) obtenidos con los catalizadores quirales, **NPro-Cu** y **PAF-NPro-Cu**, mejoraron significativamente los resultados obtenidos con otros complejos quirales descritos en la literatura, como por ejemplo complejos de cobre homogéneos derivados de prolinamida (Figura 3.92).

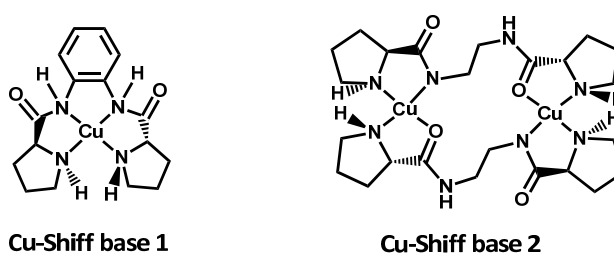


Figura 3.92: Estructura molecular de los complejos básicos de cobre, Cu-Schiff base 1 (izquierda) y base 2 (derecha).³⁹

Tabla 3.21: Resultados de reacciones de ciclopropanación del estireno con diazoacetato de etilo catalizadas por catalizadores de cobre.

Entrada	Cat.	% Conv., h (% Sel.) ^[a]	<i>trans/cis</i>	ee (%)
1	NPro-Cu	60, 18 (100)	85/15	60
2	PAF-NPro-Cu	82, 3 (95)	70/30	40
3	Cu-Schiff base-1 ³⁹	74, 2 (49)	66/33	<5
4	Cu-Schiff base-2 ³⁹	66, 20 (79)	62/38	<5
5	Cu₃BTC₂ ⁴⁰	68, 3 (98)	70/30	0
6	USY-Cu-Schiff base ³⁹	32, 20 (100)	55/45	<5
7	MCM-41-Cu ³⁹	60, 21 (100)	59/41	<5

[a] Selectividad hacia ciclopropanos; el diazocompuesto restante fue convertido en productos de acoplamiento.

Los complejos de cobre soportados en materiales inorgánicos porosos, como por ejemplo **USY-Cu-Schiff base** y **MCM-41-Cu** (entradas 6 y 7), dieron lugar a rendimientos significativamente más bajos que el **PAF-NPro-Cu**, a pesar de que presentan una mayor área superficial.³⁹ Si lo comparamos con un **MOF** (material poroso híbrido orgánico-inorgánico), **Cu₃BTC₂** en este caso (entrada 5), observamos que ambos presentan un comportamiento muy similar en cuanto a diastereoselectividad.⁴⁰

Para comprobar la heterogeneidad del catalizador, se llevó a cabo una reacción usando **PAF-NPro-Cu** y deteniéndose cuando el rendimiento fue de un 20%. La mezcla de reacción se filtró, el catalizador se separó de la disolución y ésta se dejó reaccionar de nuevo sin la presencia del catalizador. Pasadas 24 horas no se observó conversión adicional. La concentración de cobre en la disolución se determinó por ICP-AES, observándose menos de 0,01 ppm. Estos resultados nos indicaron que se produjo muy poca lixiviación del cobre del soporte sólido durante la reacción. Además, el catalizador **PAF-NPro-Cu** demostró una buena capacidad de reutilización, manteniendo una alta reactividad incluso después de diez ciclos.

b.2) Reacción multi-componente: acoplamiento de aldeídos, alquinos terminales y aminas.

Los derivados de propargilaminas son compuestos de gran valor en síntesis orgánica,⁴¹ ya que se han encontrado en varios productos naturales^{42, 43} y en compuestos farmacéuticos⁴⁴⁻⁴⁶ o fitoprotectores importantes.⁴⁷

La síntesis de propargilaminas se puede llevar a cabo mediante una reacción entre tres componentes (MCR, Figura 3.93),⁴⁸ ya sea sin o con metales de transición como cobre,⁴⁹⁻⁵² oro,⁵³⁻⁵⁵ iridio,^{56, 57} rutenio,⁵⁸ plata,⁵⁹⁻⁶¹ zinc,⁶² etc.

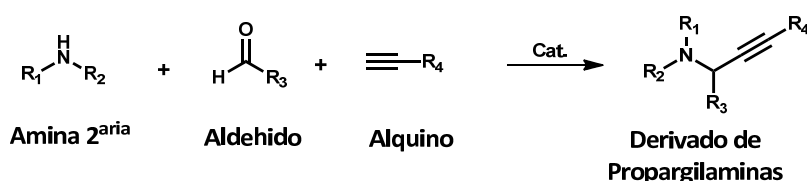


Figura 3.93: Esquema general de síntesis de propargilaminas por reacción de acoplamiento de tres compuestos, catalizada por metales.

En la literatura podemos encontrar varios ejemplos de catalizadores metálicos heterogéneos usados con éxito en este tipo de reacciones, como por ejemplo, el ácido AgI-tungstosfórico,⁶⁰ el CuI anclado en un soporte de gel de sílice,⁶³ la USY-zeolita⁶⁴ o una sal de Cu(II) sobre un soporte de hidroxapatita.⁶⁵ En este caso, hemos utilizado nuestros complejos de cobre(I) como catalizadores para obtención de derivados de propargilaminas mediante una reacción de acoplamiento entre piperidina, benzaldehído y fenilacetileno (Figura 3.94) en una relación de 1:1,2:1,5, en presencia de un 5% molar de catalizador, cloroformo como disolvente y una temperatura de 70 °C.

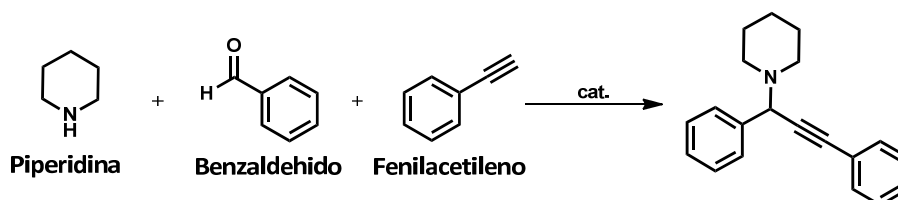


Figura 3.94: Esquema sintético de la MCR estudiada en este trabajo.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.22. El catalizador **PAF-NPro-Cu** (entrada 2) mostró una actividad similar a la del catalizador soluble correspondiente (entrada 1) mientras que el catalizador **PAF-NPy-Cu** (entrada 4) mostró un rendimiento inferior a su complejo soluble (entrada 3). En ausencia de catalizador y en condiciones idénticas, no se formó ningún producto en la reacción. A pesar de que la reacción tuvo lugar con buenos rendimientos no se consiguió en ningún caso quiralidad.

Tabla 3.22: Resumen de los resultados de la MCR empleando los catalizadores de cobre(I).^[a]

Entrada	Cat.	Rendimiento (%)^[b]
1	NPro-Cu	80
2	PAF-NPro-Cu	75-80
3	NPy-Cu	75
4	PAF-NPy-Cu	40-50

[a] Condiciones: aldehído (0,19 mmol), piperidina (0,22 mmol), fenilacetileno (0,28 mmol), catalizador (5% molar), CHCl₃ (2 ml), 70 °C durante 24 h. [b] Rendimientos del producto aislado en función de la cantidad de aldehído; ee <5% en todos los casos.

Los complejos sólidos se reutilizaron varias veces, separando el catalizador por centrifugación después de finalizar cada reacción. No se observó pérdida de su actividad catalítica tras seis ciclos de reacción.

3.3. Parte experimental

3.3.1. Reactivos y Disolventes

Los siguientes reactivos y todos los disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Bromo (Br_2 , $\geq 99,5\%$), yodo (I_2 , $\geq 99,8\%$), bis(trifluoroacetoxi)yodobenceno (97%), 9,9'-espirobifluoreno (97%), tricloruro de hierro (FeCl_3 anhidro, $\geq 99,99\%$), *o*-nitroanilina (98%), trifenilcarbinol (97%), ácido *p*-toluensulfónico (98%), cloruro de trifenilmetilo (97%), anilina (98%), cloruro de trifenilmetilo (97%), anilina (98%), picolinaldehído (99%), ácido fórmico ($\geq 95\%$), (*S*)-*t*Boc-L-prolina (99%), trietilamina ($\geq 99\%$), cloroformiato de isopropilo (1M en tolueno), ácido trifluoroacético (99%), ácido fenildiborónico ($\geq 95\%$), trifenilfosfina ($\geq 98,5\%$), acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 98%), cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%), piperidina (99%), fenilacetileno (98%), diazoacetato de etilo (15% en tolueno), estireno ($\geq 99\%$), α -metilestireno (99%), β -metilestireno (99%), 2,3-dihidropirano (97%) y todos los disolventes fueron utilizados sin purificación previa. El benzaldehído ($\geq 99\%$) fue purificado por destilación.

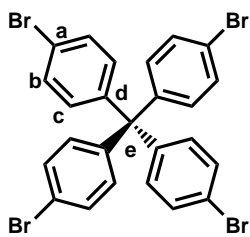
Las sales metálicas, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ y AgBF_4 , también fueron suministradas por Sigma-Aldrich y utilizadas sin purificación previa.

El ligando $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁶⁶

La mayoría de los puntos de fusión de los compuestos de este capítulo no pudieron determinarse por ser superiores a 350 °C o descomponer en el calentamiento.

3.3.2. Síntesis de monómeros

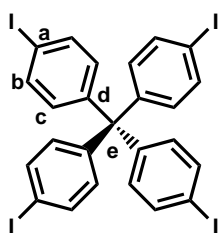
a) **Tetraquis(4-bromofenil)metano.**⁸ A un matraz que contiene tetrafenilmetano



(Capítulo 2, pag. 96) (1,00 g, 3,12 mmol) se añade lentamente bromo (3,49 g, 21,81 mmol). La reacción se inicia inmediatamente, observándose el desprendimiento de ácido bromhídrico gaseoso. La suspensión de color naranja oscuro se agita vigorosamente durante 10 minutos a temperatura ambiente, a continuación se calienta 5 minutos con la pistola de calor, hasta la desaparición total de los vapores y finalmente se agita durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión resultante se vierte sobre etanol (70 ml) a -78 °C (baño de nieve carbónica-acetona) y se agita durante 1 h. El sólido precipitado se filtra y se lava con una disolución acuosa de bisulfito sódico y agua destilada. El crudo de la reacción se recristaliza de una mezcla cloroformo/etanol (9:1), obteniéndose un sólido cristalino amarillo claro (1,20 g, 60% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7,52 (d, 8H, H_c), 7,06 (d, 8H, H_b).
- Análisis elemental calculado para C₂₅H₁₆Br₄: C 47,21, H 2,54%.
Obtenido: C 47,31, H 2,60%.

b) Tetraquis(4-yodofenil)metano.⁹ Una suspensión de tetrafenilmetano (2,50 g, 7,8



mmol), cloruro de bis(trifluoroacetoxi)yodobenceno (8,40 g, 19,5 mmol), y yodo (5,90 g, 23,4 mmol) en 35 ml de tetracloruro de carbono se agita a reflujo durante 16 h. Terminada la reacción se

deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtra, se lava con diclorometano (5 x 10 ml) y se

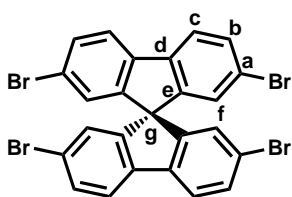
recristaliza de tetrahidrofurano, obteniéndose un sólido rosa (2,62 g, 57% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7,67(d, 8H, H_c), 6,91 (d, 8H, H_b).

- Análisis elemental calculado para C₂₅H₁₆I₄: C 36,44, H 1,96%.

Obtenido: C 36,31, H 2,17%.

c) **2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-espirobifluoreno.**¹⁰ A una disolución de 9,9'-

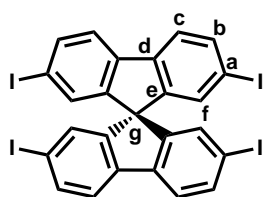


espirobifluoreno (3,16 g, 10,0 mmol) en 30 ml de diclorometano se añade tricloruro de hierro anhidro (0,08 g, 0,5 mmol) y una disolución de bromo gota a gota (6,55 g, 41,0 mmol) en 5 ml de diclorometano. A continuación, la mezcla se

agita a reflujo durante 6 h. Finalizada la reacción, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado. El sólido se filtra, se lava con diclorometano (2 x 10 ml) y se seca a vacío a 50 °C. Se obtiene un sólido beige (4,10 g, 65% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7,65 (d, 4H, H_f), 7,48 (d, 4H, H_c), 6,89 (d, 4H, H_b).
- Análisis elemental calculado para C₂₅H₁₂Br₄: C 47,51, H 1,91%.
Obtenido: C 47,01, H 1,96%.

d) **2,2',7,7'-tetrayodo-9,9'-espirobifluoreno.**¹¹ A una disolución de 9,9'-

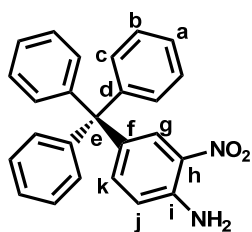


espirobifluoreno (3,16 g, 10,0 mmol) en 30 ml de cloroformo se añaden yodo (5,80 g, 22,8 mmol) y cloruro de bis(trifluoroacetoxi)yodobenceno (10,75 g, 25 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante

2h observándose una subida espontánea de temperatura de la disolución (aprox. 40 °C) y la aparición de un sólido en el medio de reacción. El precipitado que se forma, se filtra y se lava con cloroformo (5 x 10 ml). Las aguas madres se combinan y se lavan repetidas veces con una disolución saturada de sulfito sódico, una disolución de carbonato sódico y agua. La fase orgánica se seca con sulfato magnésico, se filtra y se concentra a vacío obteniéndose una segunda fracción del producto. Ambos sólidos se combinan, se lavan con acetona caliente, se filtran y se secan a vacío. Se obtiene un sólido de color beige (6,80 g, 83% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,73 (d, 4H, H_f), 7,55 (d, 4H, H_c), 7,00 (d, 4H, H_b).
- Análisis elemental calculado para C₂₅H₁₂I₄: C 36,62, H 1,48%.
Obtenido: C 36,70, H 1,43%.

e) **2-nitro-4-tritilanilina.**¹⁵ Una mezcla de *o*-nitroanilina (3,70 g, 27 mmol),



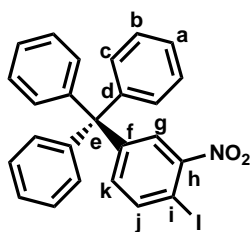
trifenilcarbinol (6,50 g, 25 mmol), ácido clorhídrico (2,5 ml) y ácido acético glacial (30 ml) se agita a 200 °C durante 22 h.

Terminada la reacción se deja enfriar hasta temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado. Este sólido se filtra y se lava con agua. Se recristaliza de ácido acético

y se obtiene un sólido cristalino amarillo claro (4,00 g, 42% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 8,10 (d, 1H, H_g), 7,30-7,18 (m, 15H, H_a, H_b, H_c), 7,16 (d, 1H, H_k), 6,70 (d, 1H, H_j) 6,06 (s, 2H, NH₂).
- ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 146,1 (C_d), 143,1 (C_i), 139,8 (C_k), 136,2 (C_h), 131,2 (C_f), 131,0 (C_c), 128,0 (C_b), 126,6 (C_g), 126,4 (C_a), 118,2 (C_j), 64,0 (C_e).
- MS (EI, *m/z*) calculado para C₂₅H₂₀N₂O₂: 380,15, encontrado: [M⁺] 380 (55), 333 (100).

f) **((4-yodo-3-nitrofenil)metanotriil)tribenceno**.¹⁶ A una disolución de ácido *p*-

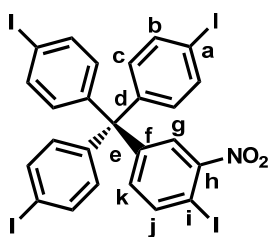


toluensulfónico (3,90 g, 20,5 mmol) en acetonitrilo (20 ml) se le añade 2-nitro-4-tritilanilina (2,60 g, 6,8 mmol). La sal de amonio

resultante se enfría a 10-15 °C y, a continuación, se añade poco a poco una disolución de nitrito sódico (0,94 g, 13,7 mmol) y yoduro potásico (2,84 g, 17,1 mmol) en agua (4 ml). La mezcla de reacción se agita durante 10 min y luego se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante 2 horas más. A la mezcla de reacción se le añade sucesivamente agua (100 ml), bicarbonato sódico acuoso (1 M, hasta pH 9-10), tiosulfato sódico (100 ml) y el precipitado formado se filtra. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía de columna con gel de sílice, utilizando heptano/acetato de etilo (95:5) como fase móvil. Se obtiene un sólido de color amarillo claro (0,97 g, 62% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,94 (d, 1H, H_j), 7,86 (d, 1H, H_g), 7,21-7,40 (m, 15H, H_a, H_b, H_c), 7,20 (d, 1H, H_k).
- ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 152,7 (C_h), 149,6 (C_f), 145,2 (C_d), 140,8 (C_j), 136,6 (C_k), 130,9 (C_c), 128,2 (C_b), 127,5 (C_g), 126,8 (C_a), 83,8 (C_i), 64,8 (C_e).
- FTIR (cm⁻¹): 3056, 3027 (C-H), 1530, 1490, 1444, 1356 (C=C, -NO₂), 1181, 1019, 757, 763, 720, 702 (C≡N, C-H, N-O), 633 (C-I).
- MS (EI, *m/z*) calculado para C₂₅H₁₈INO₂: 491,04, encontrado: [M⁺] 491 (56), 414 (100), 243 (67).

g) 4,4',4''-((4-yodo-3-nitrofenil-9-metanotriil)tris(yodobenceno)). Una mezcla de ((4-



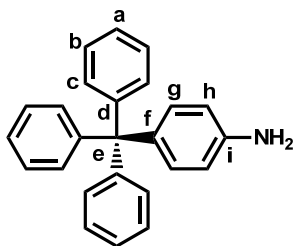
yodo-3-nitrofenil)metanotriil)tribenceno (5,00 g, 10 mmol), I₂ (7,75 g, 30,5 mmol), [bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (10,90 g, 25,4 mmol) y tetracloruro de carbono (80 ml) se agita a reflujo durante 20 h. Transcurrido este tiempo se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente. El precipitado

resultante se filtra y se lava con tetracloruro de carbono, una disolución saturada de tiosulfato sódico y dietil éter. Al filtrado se añade tiosulfato sódico y se extrae con cloroformo. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y, una vez filtrado se elimina el disolvente. El sólido resultante se combina con el obtenido directamente de la reacción y se purifica por cromatografía de columna con gel de sílice, utilizando una mezcla de heptano/diclorometano como fase móvil (gradiente de 9: 1 a 1:1). Se obtiene un sólido beige (3,70 g, 42% de rendimiento).

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,90 (d, 1H, H_j), 7,70 (d, 1H, H_g), 7,62 (d, 6H, H_b), 7,05 (dd, 1H, H_k), 6,86 (d, 6H, H_c).
- ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 152,8 (C_h), 147,6 (C_f), 143,9 (C_d), 140,6 (C_j), 137,5 (C_c), 135,6 (C_k), 132,1 (C_b), 126,7 (C_g), 93,1 (C_a), 84,5 (C_i), 63,9 (C_e).
- FTIR (cm⁻¹): 3056 (C-H), 1530, 1478, 1395, 1343 (C=C, -NO₂), 1064, 1018, 1003, 820, 810, 758, 731 (C≡N, C-H, N-O), 527, 633 (C-I).
- MS (EI, *m/z*) calculado para C₂₅H₁₅I₄NO₂: 868,63, encontrado: [M-127]⁺ 742 (4), 666 (70), 621 (42), 493 (5), 239 (100).

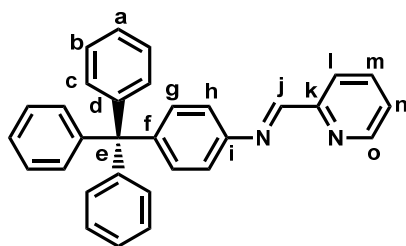
3.3.3. Síntesis de los ligandos y los complejos metálicos solubles

a) **4-tritilanilina.**⁶⁷ Se calienta una mezcla de cloruro de trifenilmetilo (18,36 g, 65,9 mmol) y anilina (16,58 g, 177 mmol) a 200 °C durante cinco minutos obteniéndose un sólido de color violeta-granate que se enfría hasta temperatura ambiente. Este sólido (clorhidrato de 4-tritilanilina) se tritura en un mortero hasta conseguir un tamaño de grano más fino y se seca a vacío durante 2 h. A continuación, 1 g (2,7 mmoles) de esta sal se dispersa en 10 ml de cloroformo, y se añaden lentamente 25 ml de una disolución de hidróxido sódico 1M, agitando durante 30 min a temperatura ambiente. Terminada la reacción, se separan las fases y la orgánica se lava con agua (3 x 50 ml) y se seca con sulfato de magnesio anhidro. Se separa esta sal por filtración y el disolvente se evapora a presión reducida para obtener un sólido de color rosa pálido. Este crudo se recristaliza de una mezcla de tolueno/etanol (1:1) obteniéndose un sólido cristalino de color blanco (0,65 g, 72% de rendimiento).



- ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7,29-7,09 (m, 15H, H_a, H_b, H_c), 6,75 (d, 2H, H_g), 6,46 (d, 2H, H_h), 5,00 (s, 2H, -NH₂).

b) NPy: ((E)-N-(piridin-2-ilmetileno)-4-tritilanilina). 4-Tritilanilina (0,5 g, 1,5 mmol) y

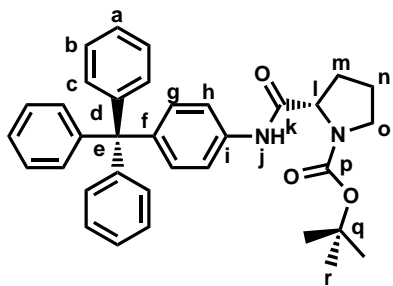


100 ml de etanol absoluto se disponen en un matraz que contiene tamiz molecular activado (moléculas sieves 4Å). A esta disolución se añaden picolinaldehído (0,18 g, 1,64 mmol) y una gota de ácido fórmico. La mezcla de reacción se calienta a

reflujo durante 24 h. Después de este tiempo, la reacción se deja alcanzar temperatura ambiente, se filtra y el tamiz molecular se lava con acetato de etilo. El disolvente se evapora a presión reducida para obtener un sólido de color rosa pálido. Este crudo se recristaliza de heptano obteniéndose un sólido cristalino blanco (0,62 g, 99%).

- $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,71 (m, 1H, H_o), 8,65 (s, 1H, H_j), 8,20 (m, 1H, H_i), 7,81 (m, 1H, H_m), 7,37 (m, 1H, H_n), 7,29-7,21 (m, 19H, H_a , H_b , H_c , H_g , H_h).
- $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160,33 (C_j), 154,75 (C_k), 149,80 (C_o), 148,54 (C_i), 146,83 (C_d), 145,78 (C_f), 136,80 (C_m), 132,17 (C_g), 131,27 (C_c), 127,67 (C_b), 126,12 (C_a), 125,20 (C_n), 121,96 (C_l), 120,44 (C_h), 64,90 (C_e).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2$: C 87,70, H 5,70, N 6,60%.
Obtenido: C 86,43, H 5,70, N 6,50%.
- FTIR (cm^{-1}): 1632 (C=N).
- MS (ESI, m/z) calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2$: 424,19, encontrado [M^+] 424,4.

c) NProBoc: ((S)-*tert*-butyl 2-((4-tritilfenil)carbamoil)pirrolidina-1-carboxilato). Una

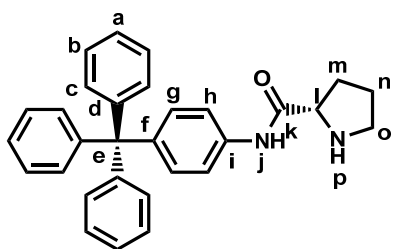


disolución de (S)-*t*-Boc-L-prolina (0,35 g, 1,63 mmol) en 15 ml de tetrahidrofurano anhidro, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación vigorosa, se enfría a -10 °C. A continuación, se añaden trietilamina (0,23 ml, 0,17 g, 1,64 mmol) y cloroformiato de isopropilo 1M en tolueno (1,8 ml, 1,8 mmol) gota a gota a -10 °C. La

mezcla de reacción se agita durante 3 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se añade gota a gota una disolución de 4-tritilanilina (0,5 g, 1,5 mmol) en 7 ml de tetrahidrofurano anhidro. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h y se calienta a reflujo toda la noche. Terminada la reacción, las sales formadas se filtran y se lavan con tetrahidrofurano (5 x 30 ml), y el filtrado se concentra a presión reducida. El crudo obtenido se disuelve en acetato de etilo (25 ml) y se lava con una disolución acuosa al 10 % en peso de bicarbonato sódico (2 x 20 ml), ácido clorhídrico 0,5 M (1 x 20 ml), agua (2 x 20 ml) y salmuera (1 x 10 ml). El combinado de las fases orgánicas se seca con sulfato de magnesio anhidro y una vez eliminado por filtración, el disolvente se evapora a presión reducida para obtener un sólido de color rosa pálido que se recrystaliza de tolueno para dar un sólido blanco (0,52 mg, 65% de rendimiento).

- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,43 (s, 1H, H_j), 7,42-7,39 (m, 2H, H_h), 7,27-7,15 (m, 17H, H_a , H_b , H_c , H_g), 4,43 (m, 1H, H_i), 3,45 (m, 2H, H_o), 2,53 (m, 2H, H_m), 1,92 (m, 2H, H_n), 1,49 (s, 9H, H_r).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169,96 (C_k), 156,75 (C_p), 146,90 (C_d), 142,52 (C_f), 136,22 (C_i), 131,82 (C_a), 131,23 (C_b), 127,60 (C_c), 126,03 (C_g), 118,88 (C_h), 81,10 (C_q), 64,71 (C_e), 60,70 (C_l), 47,36 (C_o), 28,57 (C_r), 27,03 (C_m), 24,69 (C_n).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$: C 78,92, H 6,81, N 5,26%.
Obtenido: C 78,73, H 6,57, N 5,13%.

d) NPro: ((S)-N-(4-tritilfenil)pirrolidina-2-carboxamida). A una disolución de NProBoc



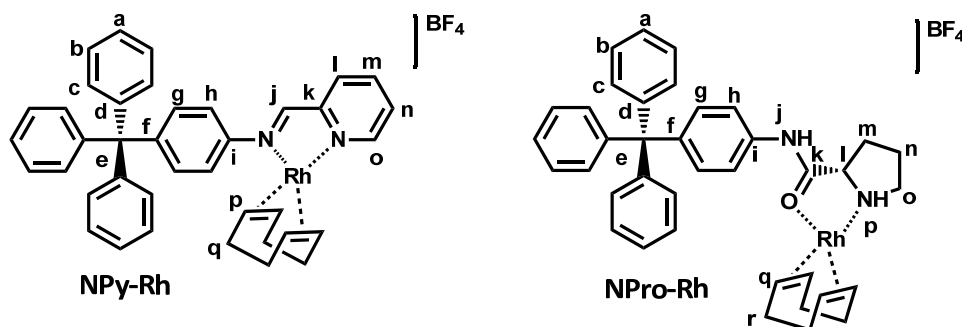
(0,50 g, 0,94 mmol) en 5 ml de diclorometano se añade una disolución de ácido trifluoroacético al 30% (9 ml, 5,35 g, 14,08 mmol) en diclorometano (30ml) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta su completa hidrólisis. A

continuación, la reacción se concentra a sequedad y el sólido se disuelve en diclorometano. La fase orgánica se lava con agua y salmuera. A la fase orgánica se le añade sulfato de magnesio anhidro y se filtra. El disolvente se evapora a presión reducida. Por último, el residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice con una mezcla de acetato de etilo/metanol (4:1) como fase móvil para obtener un sólido blanco (0,35 g, 0,81 mmol, 86% de rendimiento).

- ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,73 (m, 1H, H_j), 7,50 (m, 2H, H_h), 7,24-7,20 (m, 17H, H_a, H_b, H_c, H_g), 3,88 (m, 1H, H_i), 3,05 (m, 2H, H_o), 2,24 (m, 1H, H_m), 2,08 (m, 2H, H_m, H_p), 1,78 (m, 2H, H_n).
- ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,50 (C_k), 146,92 (C_d), 142,51 (C_f), 135,71 (C_i), 131,80 (C_a), 131,21 (C_b), 127,59 (C_c), 126,00 (C_g), 118,44 (C_h), 64,70 (C_e), 61,12 (C_l), 47,48 (C_o), 30,90 (C_m), 26,42 (C_n).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$: C 83,30, H 6,52, N 6,48%.
Obtenido: C 82,87, H 6,81, N 6,19%.
- FTIR (cm^{-1}): 3465, 3331 (N-H), 1689 (C=O).
- MS (ESI, m/z) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$: 432,57, encontrado $[\text{M}^+]$ 432,30.

3.3.4. Procedimiento general de síntesis de los complejos homogéneos

a) Procedimiento general de síntesis de los complejos metálicos de Rh(I).



Se prepara 1 equivalente de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ por reacción entre $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0,5 equivalentes) y tetrafluoroborato de plata (AgBF_4 , 1 equivalente) en 10 ml de tetrahidrofurano anhidro durante una hora a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. El cloruro de plata (AgCl) precipitado se filtra sobre celita y la disolución se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, en un matraz de Schlenk, se prepara una disolución de **NPY** o **NPro** (50 mg) y 5 ml de tetrahidrofurano anhidro, bajo atmósfera de nitrógeno, a la que se añade la disolución de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 h y el disolvente se evapora. Al crudo de reacción se añade *n*-pentano, formándose un polvo que se centrifuga, obteniéndose un sólido cristalino marrón (**NPY-Rh**, 68 mg, 80% de rendimiento) o un sólido cristalino amarillo (**NPro-Rh**, 55 mg, 74% de rendimiento).

➤ **NPY-Rh**

- ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,71 (m, 1H, H_o), 8,65 (s, 1H, H_j), 8,26 (m, 1H, H_i), 7,81 (m, 1H, H_m), 7,37 (m, 1H, H_n), 7,29-7,21 (m, 19H, H_a , H_b , H_c , H_g , H_h), 4,30 (H_p), 2,52 (H_q), 2,01 (H_q).
- ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 154,75 (C_k), 149,80 (C_o), 148,54 (C_i), 146,83 (C_d), 145,78 (C_f), 136,80 (C_g), 132,17 (C_c), 131,27 (C_b), 127,67 (C_a), 126,12 (C_n), 125,20 (C_l), 121,96 (C_h), 120,44 (C_p), 86,42 (C_p), 78,75 (C_p), 68,30 (C_p), 64,90 (C_e), 30,46 (C_q), 27,95 (C_q).

- Análisis elemental calculado para $C_{41}H_{42}BF_4N_2Rh$: C 65,44, H 5,63,
N 3,72%.

Obtenido: C 59,00, H 5,09,
N 3,31%.

- FTIR (cm^{-1}): 1595 (C=N), 1084 (B-F).
- MS (ESI, m/z) calculado para $C_{41}H_{42}BF_4N_2Rh$: 722,22, encontrado [LRh] 527, [LRh(cod)] 635.

➤ **NPro-Rh**

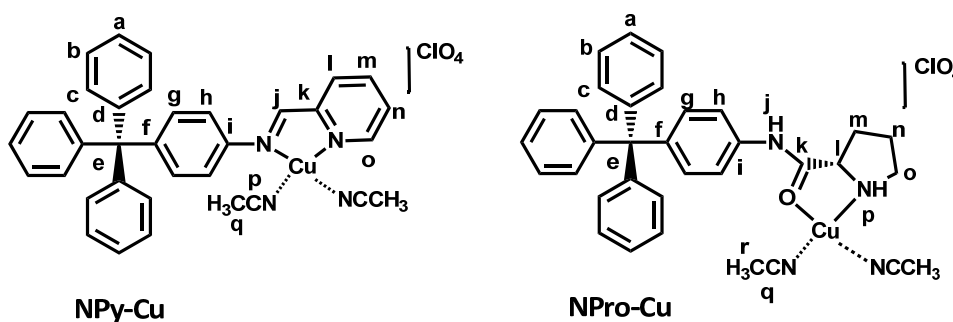
- 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9,62 (m, 1H, H_j), 7,48 (m, 2H, H_h), 7,28-7,22 (m, 17H, H_a, H_b, H_c, H_g), 4,52-4,42 (m, 1H, H_l), 4,41-4,32 (m, 4H, H_q), 3,09-2,93 (m, 1H, H_o), 2,93-2,76 (m, 1H, H_o), 2,7-2,4 (m, H_r), 2,4-2,24 (m, 2H, H_m); 2,0-1,88 (m, H_r), 1,75-1,59 (m, 2H, H_n).
- ^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 182,66 (C_k), 146,60 (C_d), 144,91 (C_f), 133,95 (C_i), 131,87 (C_a), 131,20 (C_b), 127,69 (C_c), 125,67 (C_g), 119,96 (C_h), 78,97 (C_q), 68,11 (C_q), 66,16 (C_l), 64,77 (C_e), 50,43 (C_o), 31,38 (C_m), 30,05 (C_r), 25,93 (C_n).

- Análisis elemental calculado para $C_{42}H_{54}BF_4N_2ORh$: C 63,64, H 6,87,
N 3,53%.

Obtenido: C 60,47, H 6,11,
N 3,84%.

- FTIR (cm^{-1}): 1696 (C=O), 1084 (B-F).
- MS (ESI, m/z) calculado para $C_{42}H_{54}BF_4N_2ORh$: 730,22, encontrado [L] 433, [LRh] 535, [LRh(cod)] 643.

b) Procedimiento general de síntesis de los complejos metálicos de Cu(I). A una disolución de **NPy** o **NPro** (50 mg) en 5 ml de acetonitrilo preparada en un matraz Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, se añade una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (15 mg) en 5 ml de acetonitrilo, previamente filtrada sobre celita y se calienta a 60 °C durante 3 h. Después de este tiempo, la reacción se deja alcanzar temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se disuelve en diclorometano y se precipita con *n*-pentano. El sólido resultante se centrifuga obteniéndose un sólido cristalino de color rojo (**NPy-Cu**, 63 mg, 80% de rendimiento) o un sólido cristalino de color blanco (**NPro-Cu**, 52 mg, 66% de rendimiento).



➤ **NPy-Cu**

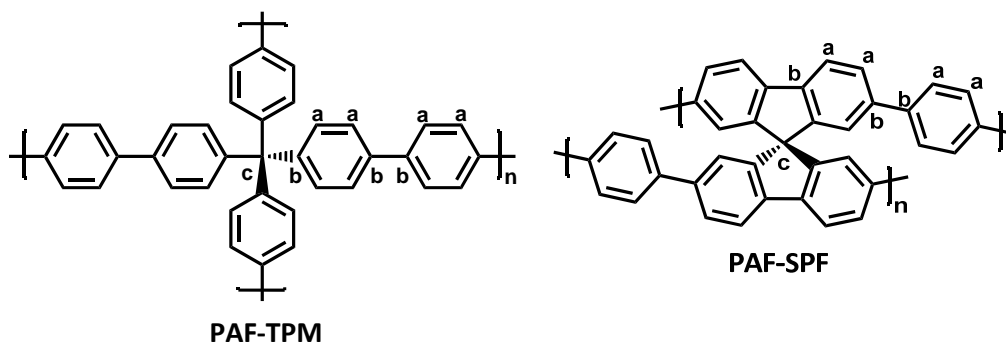
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{ClCuN}_4\text{O}_4$: C 58,78, H 4,53, N 4,49%.
Obtenido: C 59,66, H 4,43, N 4,48%.
- FTIR (cm^{-1}): 1597 (C=N), 1100, 625 (Cl-O).
- MS (ESI, m/z) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{ClCuN}_4\text{O}_4$: 668,13; encontrado $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCCH}_3)]$ 546, $[\text{LCu}]\text{ClO}_4$ 586, $[\text{LCu}(\text{NCCH}_3)]\text{ClO}_4$ 626.

➤ **NPro-Cu**

- Análisis elemental calculado para $C_{34}H_{34}ClCuN_4O_5$: C 57,05, H 5,11,
N 4,44%.
Obtenido: C 48,69, H 4,44,
N 3,88%.
- FTIR (cm^{-1}): 1733, 1692 (C=O), 1100, 625 (Cl-O).
- MS (ESI, m/z) calculado para $C_{34}H_{34}ClCuN_4O_5$: 676,15; encontrado [L] 433, [LCu] 495, [LCu(H₂O)₂] 531, [LCu(H₂O)₂]+Na 554, [LCu(NCCH₃)₂]+Na 600.

3.3.5. Síntesis de polímeros

a) **Procedimiento general para la síntesis de los PAFs y PAF-NO₂**. El monómero tetrahalogenado correspondiente (0,3 mmol), ácido fenildiborónico, trifenilfosfina (39 mg, 0,15 mmol), 110 mg (1,32 mmol) de bicarbonato sódico y 3,28 mg (0,02 mmol) de acetato de paladio se añaden a una mezcla de dimetilformamida anhidra (2 ml) y agua (0,5 ml) en un tubo de microondas de 10 ml. La mezcla se desgasifica por burbujeo de argón durante 15 min y se introduce en un horno de microondas (CEM Discover MW). En primer lugar la mezcla se calienta a una potencia de 75 W, y una vez que la presión alcance 12 bares se detuvo el calentamiento y se enfría hasta 60 °C para liberar la presión. A continuación, la reacción se calienta a 145 °C durante 10-15 min a una presión de entre 5-7 bares. Terminada la reacción, se deja que alcance temperatura ambiente. La mezcla se filtra y el producto sólido se lavó con dimetilformamida y agua. Luego, se juntan los sólidos obtenidos de cinco reacciones y se calientan a reflujo en una mezcla de agua (100 ml), ácido clorhídrico (1 ml) y ácido nítrico (2 ml), con el fin de disolver las partículas de paladio formadas, y finalmente se lavan con agua, tetrahidrofurano y dietiléter. Después de secar a vacío a 120 °C durante 12 horas se obtiene un polvo fino de color beige en el caso de los **PAFs** derivados del **TPM** y amarillo claro para los derivados del **SPF** y para el **PAF-NO₂**. Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 95% en todos los casos.



➤ **PAF-TPM-Br**

- $T_{d_{onset}}$: 380 °C.
- BET: S_{BET} = 312 m²g⁻¹, D_{poro} =6,7 nm, V_{poro} = 0,528 cm³g⁻¹.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ (ppm): 150-135 (C_b), 135-120 (C_a), 65 (C_c).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₄: C 94,87, H 5,17%.

Obtenido: C 85,06, H 5,18%.

➤ **PAF-TPM-I**

- $T_{d_{onset}}$: 510 °C.
- BET: S_{BET} = 565 m²g⁻¹, D_{poro} =6,0 nm, V_{poro} = 0,883 cm³g⁻¹.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ (ppm): 150-135 (C_b), 135-120 (C_a), 65 (C_c).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₄: C 94,87, H 5,17%.

Obtenido: C 82,97, H 5,17%.

➤ **PAF-SPF-Br**

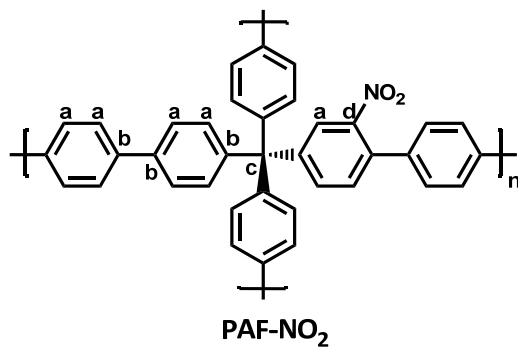
- $T_{d_{onset}}$: 390 °C.
- BET: S_{BET} = 407 m²g⁻¹, D_{poro} =6,5 nm, V_{poro} = 0,168 cm³g⁻¹.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ (ppm): 145-135 (C_b), 135-115 (C_a), 68 (C_c).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₀: C 95,69, H 4,31%.

Obtenido: C 84,81, H 4,46%.

➤ **PAF-SPF-I**

- $T_{d_{onset}}$: 500 °C.
- BET: S_{BET} = 580 m²g⁻¹, D_{poro} =2,9 nm, V_{poro} = 0,422 cm³g⁻¹.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ (ppm): 145-135 (C_b), 135-115 (C_a), 68 (C_c).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₀: C 95,69, H 4,31%.

Obtenido: C 87,04, H 4,38%.

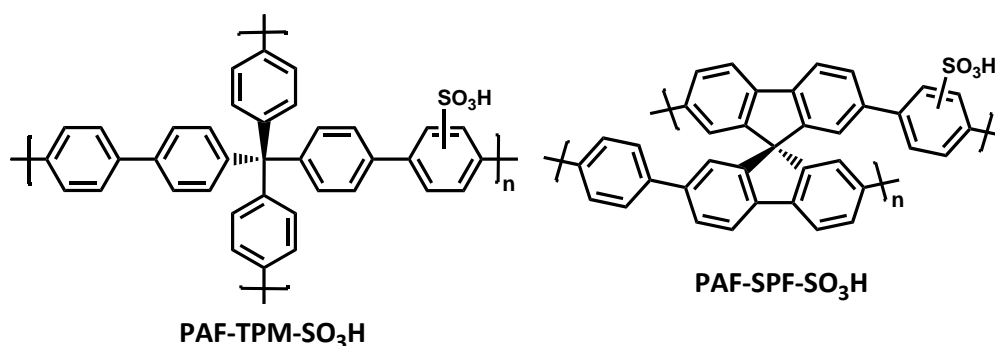


➤ **PAF-NO₂**

- Td_{onset}: 425, 490 °C.
- BET: S_{BET}= 302 m²g⁻¹, D_{poro}=3,9 nm, V_{poro}= 0,228 cm³g⁻¹.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) δ(ppm): 150-135 (C_b), 135-120 (C_a), 65 (C_c).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₃NO₂: C 86,54, H 4,48, N 2,73%.
Obtenido: C 78,62, H 4,57, N 2,76%.

b) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs postfuncionalizados.

- **PAFs con grupos sulfónicos, PAF-TPM-SO₃H y PAF-SPF-SO₃H:** 0,43 mmol del **PAF** correspondiente se suspenden en cloroformo (5 ml) y sobre esta suspensión se añaden 72 μl de ácido clorosulfónico (1,08 mmol) lentamente a temperatura ambiente. Después 10 minutos, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas. El sólido se filtra, se lava con cloroformo, agua, tetrahidrofurano y dietiléter y se seca a vacío a 100 °C toda la noche para obtener un sólido de color azul pálido (**PAF-TPM-SO₃H**, 223 mg, 95% de rendimiento y **PAF-SPF-SO₃H**, 201 mg, 86% de rendimiento).



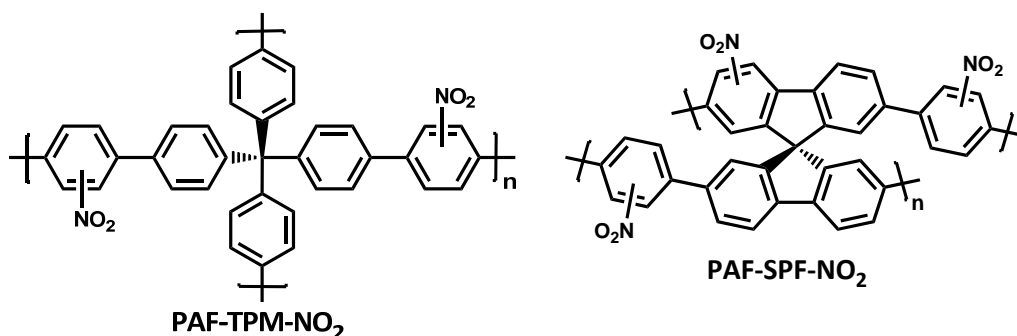
➤ **PAF-TPM-SO₃H**

- $T_{d_{onset}}$: 490 °C.
- BET: S_{BET} = 282 m²g⁻¹, D_{poro} =9,1 nm, V_{poro} = 0,223 cm³g⁻¹.
- FTIR: 1224, 1124 cm⁻¹ (-SO₃H).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₄O₃S: C 81,02, H 4,38, S 5,84%.
Obtenido: C 71,40, H 4,73, S 6,04%.

➤ **PAF-SPF-SO₃H**

- $T_{d_{onset}}$: 295, 470 °C.
- BET: S_{BET} = 409 m²g⁻¹, D_{poro} =4,8 nm, V_{poro} = 0,144 cm³g⁻¹.
- FTIR: 1224, 1124 cm⁻¹ (-SO₃H).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₀O₃S: C 81,62, H 3,68, S 5,88%.
Obtenido: C 72,64, H 4,70, S 4,93%.

- **PAFs con grupos nitro, PAF-TPM-NO₂ y PAF-SPF-NO₂:** 0,43 mmol del **PAF** correspondiente se añaden a 20,5 ml de ácido trifluoroacético 0,021M enfriados a 0 °C. Después de 10 minutos, se añade lentamente ácido nítrico al 65% (0,86 mmoles, 60 µl) y la mezcla se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. La suspensión se vierte sobre una mezcla de hielo/agua. El sólido resultante se filtra, se lava con agua, tetrahidrofurano y dietiléter y se seca a vacío a 100 °C toda la noche para obtener un sólido amarillo (**PAF-TPM-NO₂**, 226 mg, 94% de rendimiento y **PAF-SPF-NO₂**, 229 mg, 96% de rendimiento).



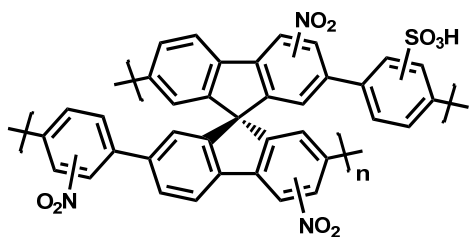
➤ **PAF-TPM-NO₂**

- FTIR: 1529, 1344 cm⁻¹ (-NO₂).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₂N₂O₄: C 79,57, H 3,94, N 5,02%.
Obtenido: C 72,79, H 4,09, N 4,58%.

➤ **PAF-SPF-NO₂**

- FTIR: 1528, 1345 cm⁻¹ (-NO₂).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₁₇N₃O₆: C 74,12, H 2,84, N 7,01%.
Obtenido: C 64,34, H 3,11, N 7,38%.

- **PAF bifuncionalizado con grupos sulfónicos y nitros, PAF-SPF-SO₃H-NO₂:** 212



mg de **PAF-SPF-SO₃H** (0,39 mmol) se añaden a 13 ml de ácido trifluoroacético 0,021M enfriados a 0 °C. Después de 10 minutos, se añade lentamente ácido nítrico al 65% (3,6 mmol, 250 μ l) y la

mezcla de reacción se agita durante 16 horas a 50 °C. La suspensión se vierte sobre una mezcla hielo/agua. El sólido resultante se filtra, se lava con agua, tetrahidrofurano y dietiléter y se seca a vacío a 100 °C toda la noche para obtener un sólido amarillo (249 mg, 94% de rendimiento).

➤ **PAF-SPF-SO₃H-NO₂**

- FTIR: 1529, 1348 (-NO₂), 1233, 1123 cm⁻¹ (-SO₃H).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₁₇N₃O₉S: C 65,39, H 2,50, S 4,71,

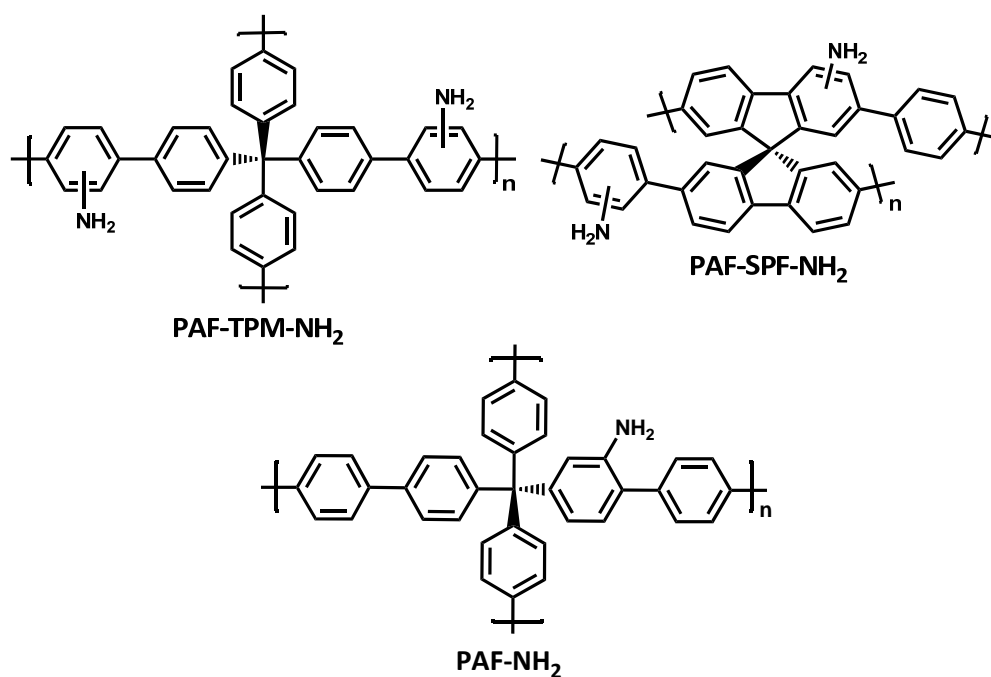
N 6,19%.

Obtenido: C 58,22, H 2,92, S 2,99

N 6,93%.

c) Procedimiento general para la síntesis de los PAFs con grupos aminos.

- PAFs con grupos aminos, PAF-TPM-NH₂, PAF-SPF-NH₂ y PAF-NH₂:** Una mezcla de cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O, 1,5 g, 6,66 mmol), previamente pulverizado en un mortero, y el **PAF** con grupos nitro correspondiente (0,512 mmol) se dispersa en tetrahidrofurano anhidro (50 ml) en un matraz de tres bocas provisto de refrigerante. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min y después se calienta a reflujo durante 48 h. Después de este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtra y se lava con una disolución de hidróxido sódico al 10% en peso (5 x 25 ml), agua (5x 30 ml), acetonitrilo (3 x 30 ml) y dietiléter (2 x 20 ml). El polvo de color beige obtenido se seca a vacío a 100 °C durante 12 h, obteniéndose en todos los casos rendimientos superiores al 94%.



➤ PAF-TPM-NH₂

- Td_{onset}: 390 °C.
- BET: S_{BET}= 148 m²g⁻¹, D_{poro}=16,7 nm, V_{poro}= 0,446 cm³g⁻¹.
- FTIR: 3450,3350, 1617 cm⁻¹ (-NH₂).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₆N₂: C 89,16, H 5,22, N 5,62%.
Obtenido: C 77,88, H 5,36, N 4,69%.

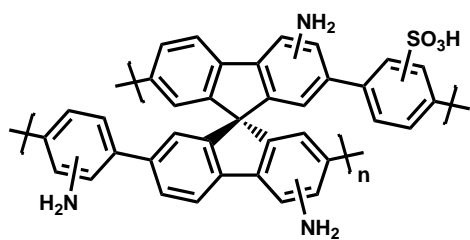
➤ **PAF-SPF-NH₂**

- Td_{onset}: 300, 495 °C.
- BET: S_{BET}= 416 m²g⁻¹, D_{poro}=8,6 nm, V_{poro}= 0,381 cm³g⁻¹.
- FTIR: 3360, 3180, 1610 cm⁻¹ (-NH₂).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₅N₃: C 87,23, H 4,52, N 8,25%.
Obtenido: C 60,85, H 4,90, N 6,92%.

➤ **PAF-NH₂**

- Td_{onset}: 490 °C.
- BET: S_{BET}= 248 m²g⁻¹, D_{poro}=9,5 nm, V_{poro}= 0,223 cm³g⁻¹.
- FTIR: 3340, 3200, 1615 cm⁻¹ (-NH₂).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₅N: C 91,93, H 5,99, N 2,87%.
Obtenido: C 81,73, H 5,41, N 2,69%.

- **PAF bifuncionalizado con grupos sulfónicos y aminos, PAF-SPF-SO₃H-NH₂:**



Cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O, 1,97 g, 8,75 mmol) se añade a una suspensión de **PAF1-SPF-SO₃H-NO₂** (244 mg, 0,36 mmol) en tetrahidrofurano (27 ml) y la mezcla se calienta a reflujo 12h. El sólido se filtra y

se lava con una disolución de hidróxido sódico al 10%, agua, tampón ácido acético/acetato sódico (AcOH/AcONa, pH = 4), agua, tetrahidrofurano y dietiléter y se seca a vacío a 100 °C durante 12 h para obtener un sólido amarillo (220 mg, 99% de rendimiento).

➤ **PAF-SPF-SO₃H-NH₂**

- Td_{onset}: 365 °C.
- BET: S_{BET}= 310 m²g⁻¹, D_{poro}=7,1 nm, V_{poro}= 0,173 cm³g⁻¹.
- FTIR: 3367, 3219, 1615 (-NH₂), 1224, 1124 cm⁻¹ (-SO₃H).
- Análisis elemental calculado para C₃₇H₂₃N₃O₃S: C 75,38, H 3,90, S 5,43,

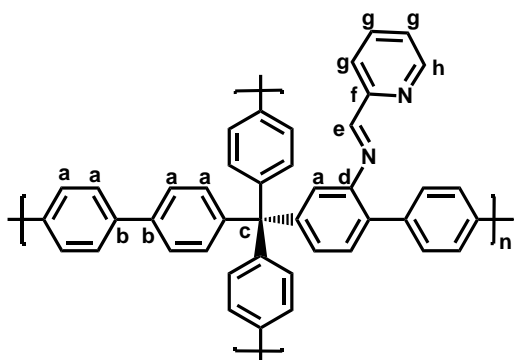
N 7,13%.

Obtenido: C 62,03, H 4,73, S 2,56,

N 7,18%.

3.3.6. Síntesis de los PAFs-ligandos y de los catalizadores heterogeneizados de Rh(I) y de Cu(I)

a) **Síntesis del PAF-NPy**: En un matraz provisto de agitador magnético y refrigerante se



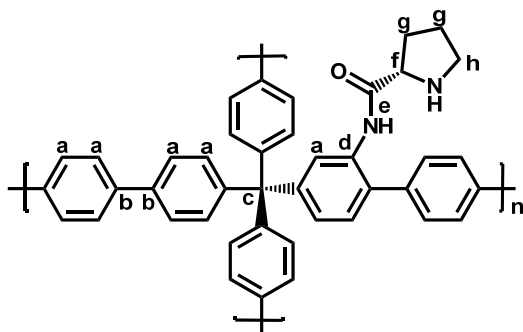
prepara una suspensión de **PAF-NH₂** (0,2 g) en 100 ml de etanol absoluto. A esta suspensión se añaden picolinaldehído (0,10 ml, 0,13 g, 1,23 mmol) y una gota de ácido fórmico y se calienta a reflujo durante 12 h. Después de este tiempo, el sólido resultante se centrifuga y se lava con etanol (3 x 50 ml),

diclorometano (3 x 50 ml) y dietil éter (50 ml). Finalmente, el sólido se seca a vacío a 100 °C durante toda la noche.

➤ **PAF-NPy**

- $T_{d_{onset}}$: 330, 495 °C.
- BET: $S_{BET} = 216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $D_{poro} = 5,7 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,191 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 160 (C_e , C_f), 144-152 (C_b , C_d , C_h), 144-128 (C_a , C_b , C_g), 64 (C_c).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{28}\text{N}_2$: C 90,21, H 4,89, N 4,89%.
Obtenido: C 82,95, H 4,84, N 4,12%.

b) Síntesis del PAF-NPro: Se enfría a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación vigorosa una disolución de (S)-t-



Boc-L-prolina (0,35 g, 1,64 mmol) y 15 ml de tetrahidrofurano anhidro. A continuación, se añaden cloroformiato de isopropilo 1 M en tolueno (1,8 ml, 1,8 mmol) y trietilamina (0,23 ml, 0,17 g, 1,64 mmol) gota a gota a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agita la mezcla durante tres horas

a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se añade lentamente el **PAF-NH₂** (0,5 g) a la reacción. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 h y después se calienta a reflujo durante 24 h. Terminada la reacción, las sales formadas se eliminan mediante lavados con agua. El sólido se lava con etanol (3 x 50 ml), diclorometano (3 x 50 ml) y dietiléter (50 ml). Finalmente, el sólido se seca a vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante toda la noche, obteniéndose el derivado **PAF-NProBoc**.

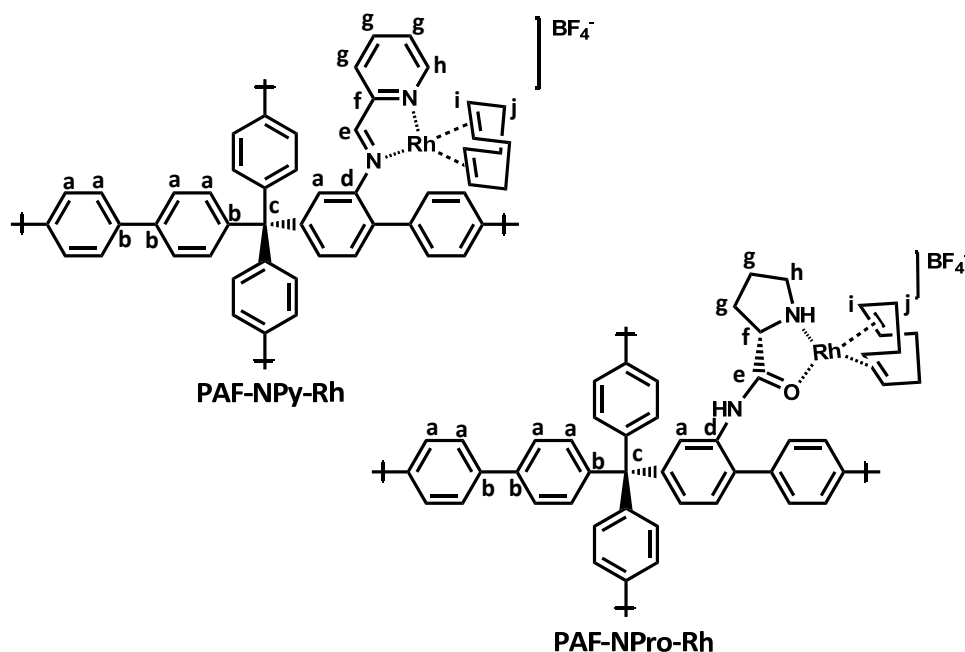
El **PAF-NProBoc** (0,10 g) se añade a una disolución de ácido trifluoroacético al 30% (9 ml, 13,32 g, 35,04 mmol) en diclorometano (30 ml) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 h. El disolvente se elimina por filtración y el sólido se lava con diclorometano (3 x 50 ml), 50 ml de una disolución 2N de carbonato potásico, tetrahidrofurano (3 x 50 ml) y dietiléter (50 ml). Finalmente, el sólido se seca a vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la noche obteniéndose el ligando **PAF-NPro** con rendimiento cuantitativo.

➤ **PAF-NPro**

- Td_{onset} : 310, 495 $^{\circ}\text{C}$.
- BET: $S_{BET} = 190\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 10,9\text{ nm}$, $V_{poro} = 0,334\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 170 (C_e), 145 (C_d), 140-120 (C_a , C_b), 67 (C_c), 61 (C_f), 48 (C_h), 32-20 (C_g).
- FTIR: 1686 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$).
- Análisis elemental calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$: C 86,90, H 5,52, N 4,83%.
Obtenido: C 72,89, H 4,53, N 3,10%.

c) Procedimiento general para la síntesis los PAFs-ligandos-Rh(I)

En primer lugar, se prepara $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (1 equivalente) por reacción entre $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0,5 equivalentes) y tetrafluoroborato de plata (AgBF_4 , 1 equivalente) en 10 ml de tetrahidrofurano anhidro durante 1 h a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. El cloruro de plata precipitado resultante se filtra sobre celita y la disolución de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ se guarda bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se prepara una suspensión del PAF-ligando correspondiente (50 mg) y 10 ml de tetrahidrofurano anhidro en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y se agita vigorosamente durante 15 min. Después, la disolución de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ se añade a la mezcla y se agita durante 48 h. Terminada la reacción el sólido se centrifuga y se lava con tetrahidrofurano (3 x 10 ml), CH_2Cl_2 (3 x 10 ml) y 10 ml de dietiléter. Finalmente, se seca a vacío a 100 °C durante la noche para dar el correspondiente catalizador heterogéneo de rodio(I).



➤ **PAF-NPy-Rh**

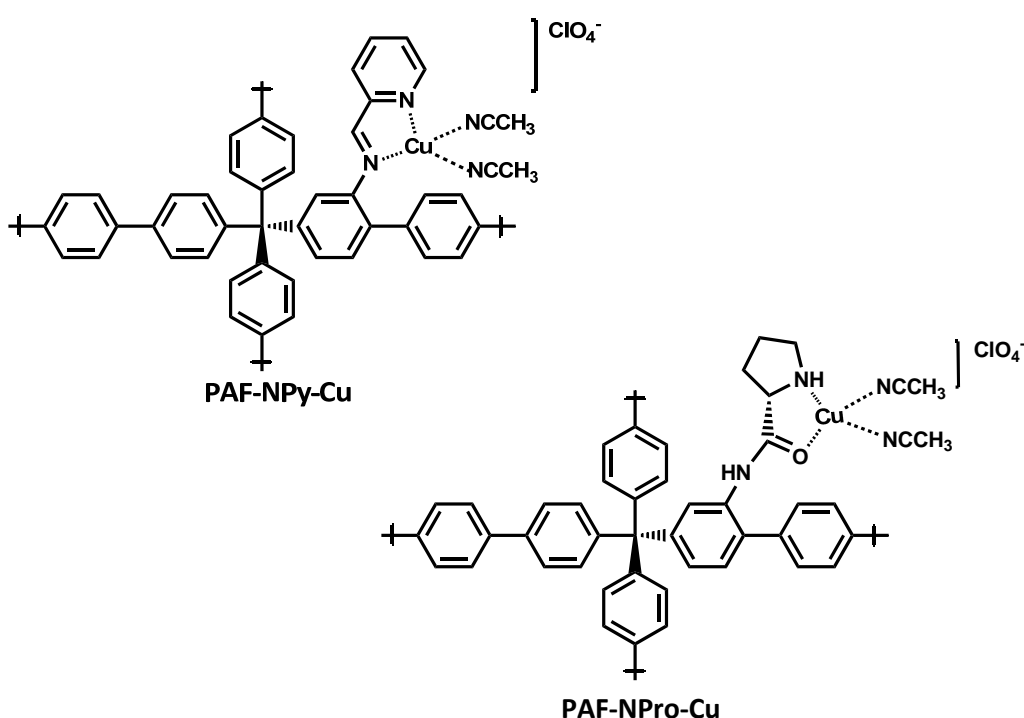
- Td_{onset} : 215 °C.
- BET: $S_{BET} = 139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 5,7 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,142 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 151 (C_e , C_f), 148-128 (C_a, C_b, C_d, C_g, C_h), 90-80 (C_i), 80-70 (C_i), 65 (C_c), 30 (C_j).
- FTIR: 1599 (-C=N), 1080-1060 (B-F), 480 cm^{-1} (-C-B).
- ICP-AES: 2,2% de Rh(I).

➤ **PAF-NPro-Rh**

- Td_{onset} : 215 °C.
- BET: $S_{BET} = 158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 12,9 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,224 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 172-169 (C_e), 150-120 (C_a, C_b, C_d), 73 (C_i), 60 (C_c, C_g), 50-40 (C_h), 40-20 (C_g, C_j).
- FTIR: 1694, 1597 (-C=O), 1080-1060 (B-F), 480 cm^{-1} (-C-B).
- ICP-AES: 1,5% de Rh(I).

d) Procedimiento general de los PAFs-ligandos-Cu(I)

Se prepara una suspensión del PAF-ligando correspondiente (50 mg) en 10 ml de acetonitrilo en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y se agita vigorosamente durante 15 min. A continuación, se añade una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (15 mg) en 5 ml de acetonitrilo y se calienta a 60 °C durante 48 h. Terminada la reacción, el sólido se centrifuga y se lava con acetonitrilo (3 x 10 ml) y dietiléter (10 ml). Finalmente, el sólido se seca a vacío a 100 °C durante la noche para dar el correspondiente catalizador heterogéneo de cobre(I).



➤ PAF-NPy-Cu

- $T_{d_{onset}}$: 265 °C.
- BET: $S_{BET} = 174 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 5,0 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,181 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- ¹³C-RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 151 (C_e, C_f), 150-128 (C_a, C_b, C_d, C_g, C_h), 65 (C_c), 30 (C_j).
- FTIR: 2036 (-C≡N), 1595 (-C=N), 1120 (ClO₄).
- ICP-AES: 0,50% de Cu(I).

➤ **PAF-NPro-Cu**

- Td_{onset} : 235 °C.
- BET: $S_{BET} = 173 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{poro} = 9,2 \text{ nm}$, $V_{poro} = 0,234 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.
- ^{13}C -RMN (sólidos, 100 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 169 (C_e), 150-115 (C_a , C_b , C_d), 69-60 (C_c , C_f), 48 (C_h), 30 (C_g , C_j).
- FTIR: 2036 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1732, 1690 ($\text{C}=\text{O}$), ($-\text{C}=\text{N}$), 1120 (ClO_4).
- ICP-AES: 0,45% de Cu(I).

3.3.7. Procedimientos para las reacciones de catálisis

a) Procedimiento general de las reacciones de ciclopropanación

Se prepara una suspensión de un 10% molar del **PAF-ligando-Cu** ($2,40 \times 10^{-3}$ mmol del complejo organometálico, proporción catalizador/sustrato=1:10) y la olefina correspondiente (0,024 mmol) en 0,3 ml de dicloroetano bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta a 60 °C. Tras 10 minutos de agitación vigorosa se añade el diazocompuesto (diazacetato de etilo, 0,096 mmol) en 4 fracciones, equivalente a equivalente, en dicloroetano (0,15 ml para cada equivalente) con una velocidad de 0,5 mlh⁻¹ empleando una bomba de jeringa. Durante la reacción se observa el desprendimiento de nitrógeno junto con un cambio suave del color de la mezcla de reacción. La mezcla resultante se agita a 60 °C durante 24 h. La reacción se controla por cromatografía de gases empleando el siguiente método: temperatura del inyector: 230 °C, temperatura del detector: 250 °C. Los programas de rampa de horno empleados para el estireno fueron: 70 °C (3 min), 15 °Cmin⁻¹ hasta 200 °C (5 min).

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se centrifuga y se separa de la fase líquida de la reacción, se lava con dicloroetano, tetrahidrofurano y dietil éter y se seca convenientemente para su posterior uso en las siguientes reacciones catalíticas.

Cuando se emplean los catalizadores homogéneos (ligando-Cu) la reacción tiene lugar en disolución usando las mismas condiciones que para los catalizadores heterogéneos. En estos casos se usa un 5% molar de catalizador con respecto a la olefina y los tiempos de reacción son menores además de no recuperarse el catalizador del medio de reacción.

b) Procedimiento general para las reacciones de hidrogenación

Las reacciones catalíticas de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor Autoclave Engineers, de 100 ml de capacidad, a 1500 rpm. Las conversiones y las selectividades se midieron mediante cromatografía de gases empleando el mismo método que en las reacciones de ciclopropanación. Todos los productos hidrogenados se identificaron inicialmente mediante el uso de muestras comerciales de los productos esperados.

Una mezcla del alqueno elegido (2,81 mmol), se introduce en el reactor junto con un 0,1% molar del catalizador **PAF-ligando-Rh** ($2,81 \times 10^{-3}$ mmol del complejo organometálico, equivalente a una proporción catalizador/sustrato=1:1000) y 40 ml de etanol absoluto. Después, el reactor se sella y se purga tres veces con 2 bares de hidrógeno para eliminar los restos de aire en la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se agita, se calienta a 40 °C, y el reactor se presuriza con H₂ (2-4 bares). El progreso de la reacción se monitoriza por GC-MS empleando el siguiente método: temperatura del inyector: 230 °C, temperatura del detector: 250 °C. Los programas de rampa de horno empleados para el estireno fueron: 70 °C (3 min), 15 °Cmin⁻¹ hasta 200 °C (5 min). Cuando la reacción de hidrogenación termina, el reactor se despresuriza. Por último, el catalizador se centrifuga y separa de la disolución orgánica, se lava con etanol, tetrahidrofurano y dietiléter y se seca para su posterior uso en otras reacciones.

Cuando las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo con los catalizadores homogéneos (ligandos-Rh), es necesario usar un 0,1% molar del complejo organometálico con respecto al alqueno (en este caso se utiliza la misma proporción catalizador/sustrato que la que se usa con los catalizadores heterogeneizados correspondientes). La reacción tiene lugar en disolución y al finalizarse estos catalizadores no se pueden recuperar.

c) Procedimiento general para las MCR

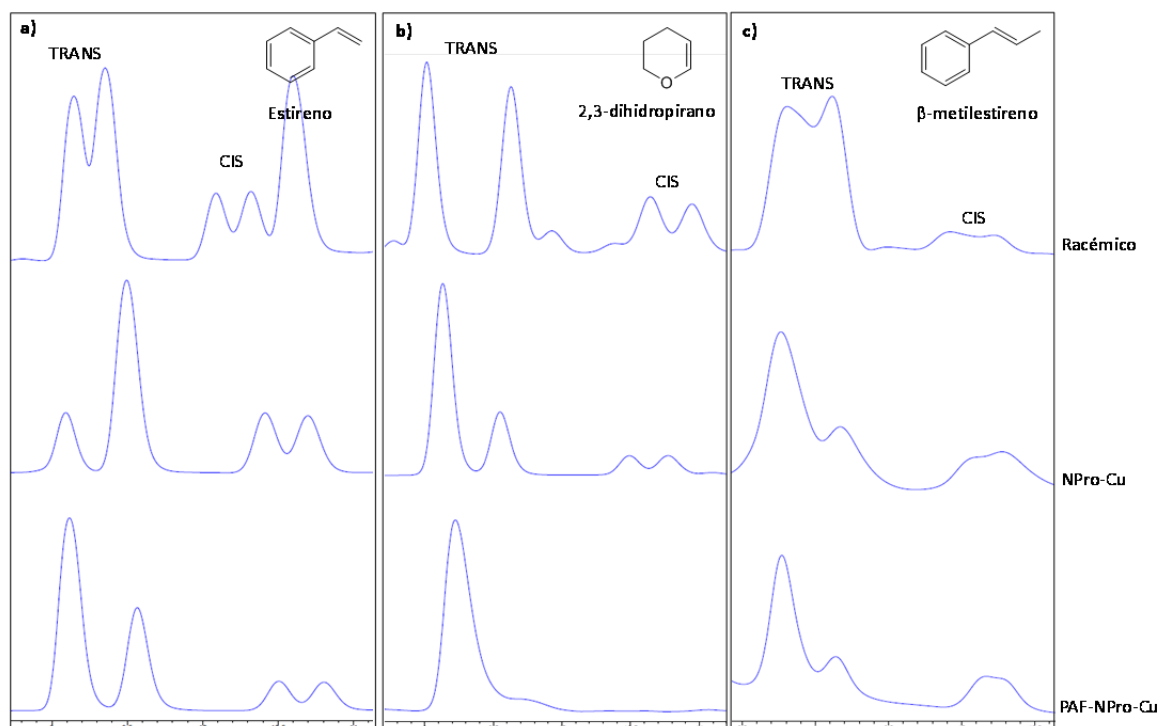
En un matraz Schlenk se añade, bajo atmósfera de nitrógeno, benzaldehído (19 μ l, 0,19 mmol), piperidina (22 μ l, 0,22 mmol), fenilacetileno (31 μ l, 0,28 mmol), el catalizador correspondiente (5% molar para los homogéneos y 10% molar para los sólidos) y 2 ml de cloroformo. La mezcla de reacción se agita a 70 °C durante 24 horas. El progreso de la reacción se monitoriza por GC-MS.

d) Procedimiento general del reciclaje de los catalizadores heterogeneizados

Se centrifuga la mezcla de reacción al final de la misma y el residuo sólido (catalizador) se lava varias veces en el propio tubo de centrifuga con diferentes disolventes, como son dicloroetano, tetrahidrofurano, etanol y dietil éter, para eliminar completamente cualquier producto o reactivo procedente del medio de reacción que haya podido quedar adsorbido en el material. Posteriormente el catalizador se seca a vacío a 80 °C y se utiliza de nuevo en otra reacción.

3.3.8. Cromatografía de HPLC de las reacciones de ciclopropanación

En todos los casos, la columna quiral empleada fue la OD-H, la fase móvil hexano/isopropanol 95:5 y la velocidad de flujo 0,5 mlmin⁻¹. A continuación se muestran los cromatogramas obtenidos de las reacciones de ciclopropanación empleando como sustratos: a) estireno, b) 2,3-dihidropirano y c) β-metilestireno.



Los tiempos de retención observados de los ciclopropanos obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Sustratos	Tiempo de retención (min)	
	Enantiómeros TRANS	Enantiómeros CIS
Estireno	9,12; 9,50	10,51; 10,82
Dihidropirano	9,22; 9,79	10,49; 10,78
β-metilestireno	8,17; 9,14	10,17; 10,28

3.4. Conclusiones

- ✓ Se han conseguido preparar polímeros poliaromáticos mesoporosos (**PAFs**) con alta estabilidad térmica y química mediante reacciones de Suzuki asistidas por microondas, empleando monómeros tetrayodados y tetrabromados con distinta geometría y ácidos *p*-fenildiborónicos. Los materiales derivados de los monómeros yodados presentaron una mayor superficie BET que sus análogos sintetizados a partir de los monómeros bromados. Todos estos materiales resultaron adecuados para ser empleados como soportes de catalizadores.
- ✓ Se ha conseguido post-funcionalizar estos **PAFs** con grupos ácidos (sulfónicos) y básicos (aminas), obteniendo nuevos materiales mesoporosos, tanto monofuncionalizados como bifuncionalizados, con buenos rendimientos.
- ✓ Los **PAFs** monofuncionalizados, que presentan estos centros catalíticamente activos aislados, se pueden utilizar para catalizar una variedad de reacciones ácidas o básicas, o en cascada. El material bifuncionalizado (**PAF-SPF-SO₃H-NH₂**) preparado mostró que estos grupos funcionales pueden coexistir sobre un mismo soporte y ser utilizados eficazmente para reacciones catalíticas ácido-básicas en cascada. Estos catalizadores heterogeneizados pueden ser reciclados hasta ocho-diez veces con muy pequeña pérdida de actividad.
- ✓ Se ha preparado un **PAF** monofuncionalizado mesoporoso, **PAF-NO₂**, desarrollado a partir de un monómero tetrayodado prefucionalizado con un grupo nitro. Al polímero mesoporoso reducido, **PAF-NH₂**, se le han incorporado ligandos de diferente naturaleza, quiral (N-prolina) y no quiral (N-piridino). Estos materiales se han preparado fácilmente se han empleado con éxito como soportes de metales de transición, cobre(I) y rodio(I).
- ✓ Estos catalizadores heterogeneizados fueron eficaces en diversas reacciones orgánicas (ciclopropanaciones, hidrogenaciones y MCRs), mejorando el comportamiento de los correspondientes catalizadores homogéneos sintetizados, además de ser reciclados hasta quince veces sin observar pérdida de su actividad.

- ✓ El **PAF-NPro-Cu(I)** dio lugar a excesos enantioméricos entre un 30 y un 85% en reacciones de ciclopropanación de diferentes olefinas.

Bibliografía

1. Mainthia, S. B.; Kronick, P. L.; Labes, M. M., Electric measurements on polyvinylene and polyphenylene. *Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 2509-&.
2. Weber, J.; Thomas, A., Toward stable interfaces in conjugated polymers: Microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6334-6335.
3. Schmidt, J.; Werner, M.; Thomas, A., Conjugated microporous polymer networks via Yamamoto polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426-4429.
4. Ben, T.; Ren, H.; Shengqian, M.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G., Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48*, 9457-9460.
5. Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H. C., Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3723-3725.
6. Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D. J., Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4547-4549.
7. Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D., CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9138-9143.
8. Rathore, R.; Burns, C. L.; Guzei, I. A., Synthesis and isolation of polytrityl cations by utilizing hexaphenylbenzene and tetraphenylmethane scaffolds. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 1524-1530.
9. Aujard, I.; Baltaze, J. P.; Baudin, J. B.; Cogné, E.; Ferrage, F.; Jullien, L.; Perez, E.; Prévost, V.; Lin Mao, Q.; Ruel, O., Tetrahedral Onsager crosses for solubility improvement and crystallization bypass. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8177-8188.
10. Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M., Convergent synthetic routes to orthogonally fused conjugated oligomers directed toward molecular scale electronic device applications. *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 6906-6921.
11. Salbeck, J.; Lupo, D. Spiro compound and their use. US 2003/0111107 A1, **2003**.
12. Jiang, J. X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 8574-8578.
13. Ritter, N.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Weber, J., Intrinsically microporous poly(imide)s: Structure-porosity relationship studied by gas sorption and X-ray scattering. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2025-2033.

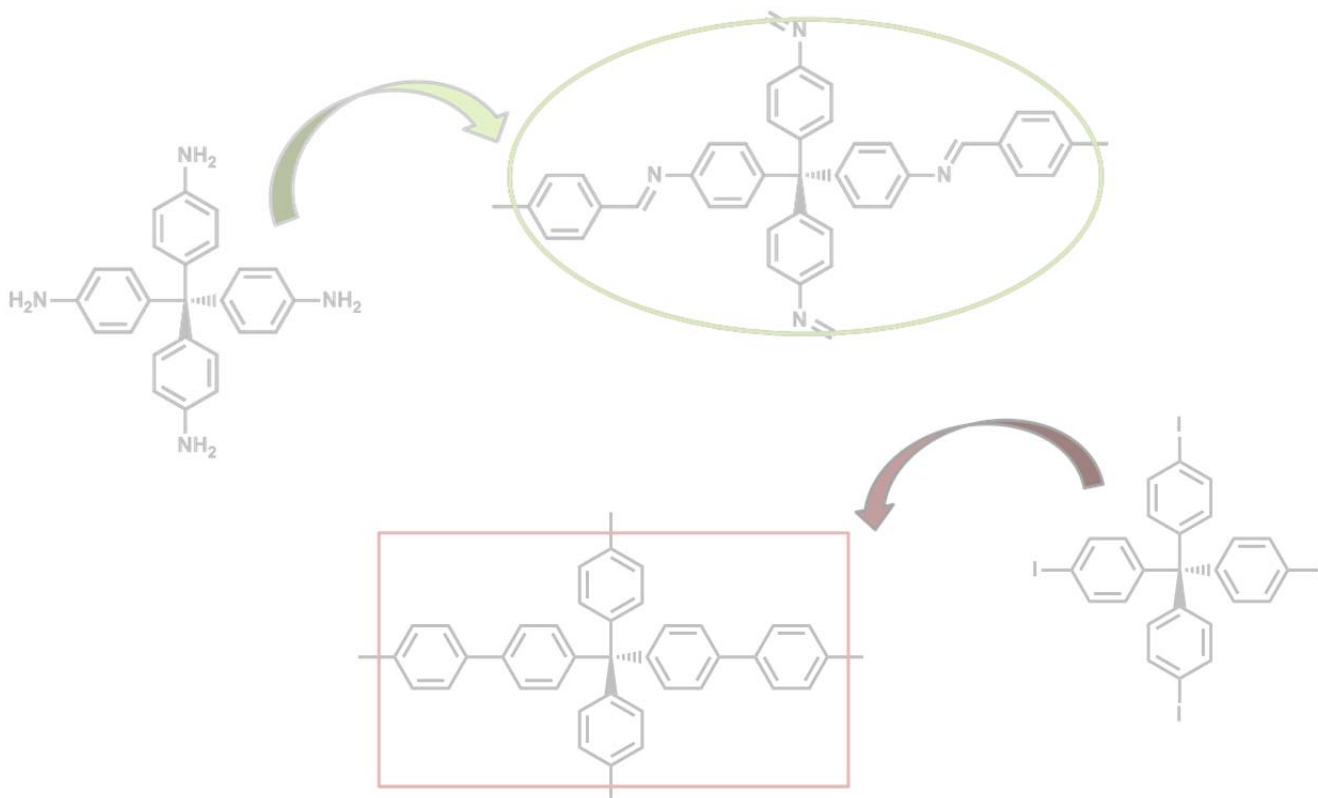
14. Lu, W.; Yuan, D.; Sculley, J.; Zhao, D.; Krishna, R.; Zhou, H. C., Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18126-18129.
15. Benkeser, R. A.; Gosnell, R. B., The question of orientation in the introduction of the triphenylmethyl radical into solvent substrates of toluene, chlorobenzene and methyl benzoate. The tritylation of aromatic rings containing deactivating groups. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 4914-4916.
16. Krasnokutskaya, E. A.; Semenisheva, N. I.; Filimonov, V. D.; Knochel, P., A new, one-step, effective protocol for the iodination of aromatic and heterocyclic compounds via aprotic diazotization of amines. *Synthesis* **2007**, 81-84.
17. Notestein, J. M.; Katz, A., Enhancing heterogeneous catalysis through cooperative hybrid organic-inorganic interfaces. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 3954-3965.
18. Voit, B., Sequential one-pot reactions using the concept of "site isolation". *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 4238-4240.
19. Motokura, K.; Tada, M.; Iwasawa, Y., Acid-base bifunctional catalytic surfaces for nucleophilic addition reactions. *Chemistry - An Asian Journal* **2008**, *3*, 1230-1236.
20. Boronat, M.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Montón, R.; Sabater, M. J., Bifunctional acid-base ionic liquid organocatalysts with a controlled distance between acid and base sites. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 1221-1231.
21. Sharma, K. K.; Asefa, T., Efficient bifunctional nanocatalysts by simple postgrafting of spatially isolated catalytic groups on mesoporous materials. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 2879-2882.
22. Sharma, K. K.; Anan, A.; Buckley, R. P.; Ouellette, W.; Asefa, T., Toward efficient nanoporous catalysts: Controlling site-isolation and concentration of grafted catalytic sites on nanoporous materials with solvents and colorimetric elucidation of their site-isolation. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 218-228.
23. Huh, S.; Chen, H. T.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y., Cooperative catalysis by general acid and base bifunctionalized mesoporous silica nanospheres. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 1826-1830.
24. Motokura, K.; Tada, M.; Iwasawa, Y., Layered materials with coexisting acidic and basic sites for catalytic one-pot reaction sequences. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7944-7945.
25. Shiju, N. R.; Alberts, A. H.; Khalid, S.; Brown, D. R.; Rothenberg, G., Mesoporous silica with site-isolated amine and phosphotungstic acid groups: a solid catalyst with tunable antagonistic functions for one-pot tandem reactions. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 9615-9619.
26. Shylesh, S.; Wagener, A.; Seifert, A.; Ernst, S.; Thiel, W. R., Mesoporous organosilicas with acidic frameworks and basic sites in the pores: an approach to cooperative catalytic reactions. *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 184-187.

27. Shylesh, S.; Wagener, A.; Seifert, A.; Ernst, S.; Thiel, W. R., Bifunctional mesoporous materials with coexisting acidic and basic sites for C-C bond formation in co-operative catalytic reactions. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1231-1234.
28. Corma, A.; Díaz, U.; García, T.; Sastre, G.; Velty, A., Multifunctional hybrid organic-inorganic catalytic materials with a hierarchical system of well-defined micro- and mesopores. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15011-15021.
29. Gelman, F.; Blum, J.; Avnir, D., Acids and bases in one pot while avoiding their mutual destruction. *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, *40*, 3647-3649.
30. Motokura, K.; Fujita, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K., One-pot synthesis of α -alkylated nitriles with carbonyl compounds through consecutive aldol reaction/hydrogenation using a hydrotalcite-supported palladium nanoparticle as a multifunctional heterogeneous catalyst. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 5507-5510.
31. Helms, B.; Guillaudeu, S. J.; Xie, Y.; McMurdo, M.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J., One-pot reaction cascades using star polymers with core-confined catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 6384-6387.
32. Dryzun, C.; Mastai, Y.; Shvalb, A.; Avnir, D., Chiral silicate zeolites. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2062-2069.
33. Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A., Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures. *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 3120-3145.
34. Zhu, W.; He, C.; Wu, X.; Duan, C., "Click" post-synthetic modification of metal-organic frameworks for asymmetric aldol catalysis. *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, *39*, 83-85.
35. Rasero-Almansa, A. M.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F., One-pot multifunctional catalysis with NNN-Pincer Zr-MOF: Zr base catalyzed condensation with Rh-catalyzed hydrogenation. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3092-3100.
36. Han, Q.; He, C.; Zhao, M.; Qi, B.; Niu, J.; Duan, C., Engineering chiral polyoxometalate hybrid metal-organic frameworks for asymmetric dihydroxylation of olefins. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 10186-10189.
37. Bleschke, C.; Schmidt, J.; Kundu, D. S.; Blechert, S.; Thomas, A., A chiral microporous polymer network as asymmetric heterogeneous organocatalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2011**, *353*, 3101-3106.
38. Ma, L.; Wanderley, M. M.; Lin, W., Highly porous cross-linked polymers for catalytic asymmetric diethylzinc addition to aldehydes. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 691-697.
39. Alcón, M. J.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F., From homogeneous to heterogeneous catalysis: zeolite supported metal complexes with C2-multidentate nitrogen ligands. Application as catalysts for olefin hydrogenation and cyclopropanation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *655*, 134-145.
40. Corma, A.; Iglesias, M.; Llabrés i Xamena, F. X.; Sánchez, F., Cu and Au metal-organic frameworks bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysts for alkene cyclopropanation reactions. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 9789-9795.

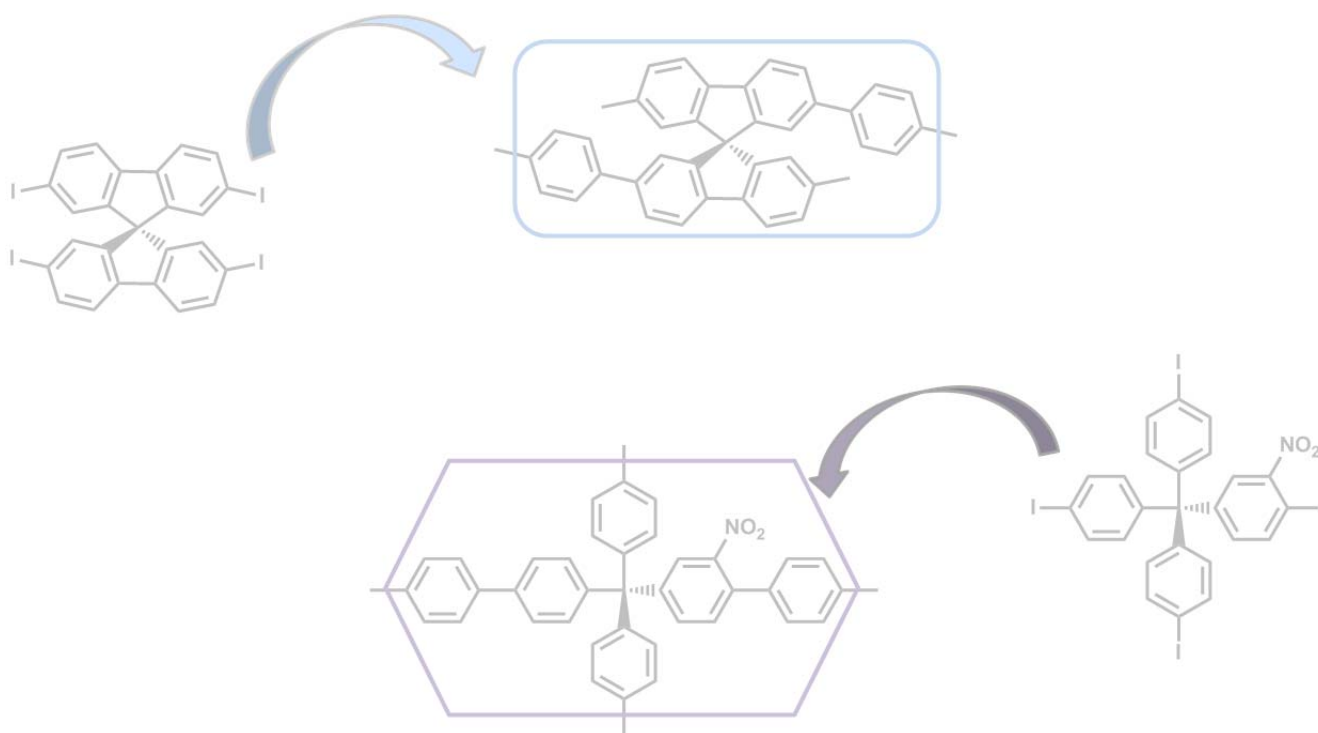
41. Zani, L.; Bolm, C., Direct addition of alkynes to imines and related C=N electrophiles: A convenient access to propargylamines. *Chemical Communications* **2006**, 4263-4275.
42. Konishi, M.; Ohkuma, H.; Matsumoto, K.; Tsuno, T.; Kamei, H.; Miyaki, T.; Oki, T.; Kawaguchi, H.; VanDuyne, G. D.; Clardy, J., Dynemicin A, a novel antibiotic with the anthraquinone and 1,5-diyne-3-ene subunit. *Journal of Antibiotics* **1989**, *42*, 1449-1452.
43. Konishi, M.; Ohkuma, H.; Tsuno, T.; Oki, T.; VanDuyne, G. D.; Clardy, J., Crystal and molecular structure of dynemicin A: a novel 1,5-diyne-3-ene antitumor antibiotic. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 3715-3716.
44. Hu, T. S.; Tannert, R.; Arndt, H. D.; Waldmann, H., Solid-phase based synthesis of jasplakinolide analogs by intramolecular azide-alkyne cycloadditions. *Chemical Communications* **2007**, 3942-3944.
45. Jeon, H. B.; Lee, Y.; Qiao, C.; Huang, H.; Sayre, L. M., Inhibition of bovine plasma amine oxidase by 1,4-diamino-2-butenes and -2-butyne. *Bioorganic and Medicinal Chemistry* **2003**, *11*, 4631-4641.
46. Wright, J. L.; Gregory, T. F.; Kesten, S. R.; Boxer, P. A.; Serpa, K. A.; Meltzer, L. T.; Wise, L. D.; Espitia, S. A.; Konkoy, C. S.; Whittemore, E. R.; Woodward, R. M., Subtype-selective N-methyl-D-aspartate receptor antagonists: synthesis and biological evaluation of 1-(heteroarylalkynyl)-4-benzylpiperidines. *Journal of Medicinal Chemistry* **2000**, *43*, 3408-3419.
47. Swithenbank, C.; McNulty, P. J.; Viste, K. L., Relation of chemical structure and herbicidal activity in dimethylpropynylbenzamides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1971**, *19*, 417-421.
48. Ugi, I., Recent progress in the chemistry of multicomponent reactions. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 187-191.
49. Russo, O.; Messaoudi, S.; Hamze, A.; Olivi, N.; Peyrat, J. F.; Brion, J. D.; Sicsic, S.; Berque-Bestel, I.; Alami, M., Three-component one-pot process to propargylic amines and related amide and sulfonamide compounds: application to the construction of 2-(aminomethyl)benzofurans and indoles. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10671-10683.
50. Gommermann, N.; Knochel, P., Practical highly enantioselective synthesis of propargylamines through a copper-catalyzed one-pot three-component condensation reaction. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4380-4392.
51. Yan, Z. Y.; Zhao, Y. B.; Fan, M. J.; Liu, W. M.; Liang, Y. M., General synthesis of (1-substituted-1H-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)- dialkylamines via a copper(I)-catalyzed three-component reaction in water. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9331-9337.
52. Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M., A microwave-enhanced, solventless Mannich condensation on CuI-doped alumina. *Synlett* **2001**, 676-678.
53. Wei, C.; Li, C. J., A highly efficient three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amines via C-H activation catalyzed by gold in water. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9584-9585.

54. Zhang, X.; Corma, A., Supported gold(III) catalysts for highly efficient three-component coupling reactions. *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47*, 4358-4361.
55. Layek, K.; Chakravarti, R.; Lakshmi Kantam, M.; Maheswaran, H.; Vinu, A., Nanocrystalline magnesium oxide stabilized gold nanoparticles: an advanced nanotechnology based recyclable heterogeneous catalyst platform for the one-pot synthesis of propargylamines. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2878-2887.
56. Fischer, C.; Carreira, E. M., Direct addition of TMS-acetylene to aldimines catalyzed by a simple, commercially available Ir(I) complex. *Organic Letters* **2001**, *3*, 4319-4321.
57. Sakaguchi, S.; Mizuta, T.; Furuwan, M.; Kubo, T.; Ishii, Y., Iridium-catalyzed coupling of simple primary or secondary amines, aldehydes and trimethylsilylacetylene: Preparation of propargylic amines. *Chemical Communications* **2004**, *10*, 1638-1639.
58. Cadierno, V.; Gimeno, J.; Nebra, N., Efficient tandem process for the catalytic deprotection of N-allyl amides and lactams in aqueous media: A novel application of the bis(allyl)- ruthenium(IV) catalysts $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^2:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})-(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 6590-6594.
59. Yan, W.; Wang, R.; Xu, Z.; Xu, J.; Lin, L.; Shen, Z.; Zhou, Y., A novel, practical and green synthesis of Ag nanoparticles catalyst and its application in three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *255*, 81-85.
60. Lingaiah, N.; Babu, N. S.; Reddy, K. M.; Prasad, P. S. S.; Suryanarayana, I., An efficient reusable silver-exchanged tungstophosphoric acid heterogeneous catalyst for solvent-free intermolecular hydroamination of alkynes. *Chemical Communications* **2007**, 278-279.
61. Maggi, R.; Bello, A.; Oro, C.; Sartori, G.; Soldi, L., AgY zeolite as catalyst for the effective three-component synthesis of propargylamines. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1435-1439.
62. Ramu, E.; Varala, R.; Sreelatha, N.; Adapa, S. R., $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a versatile catalyst for the one-pot synthesis of propargylamines. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 7184-7190.
63. Sreedhar, B.; Reddy, P. S.; Krishna, V. R., Regioselective synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via three-component coupling of secondary alcohols, TMSN₃ and alkynes. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 5831-5834.
64. Patil, M. K.; Keller, M.; Reddy, B. M.; Pale, P.; Sommer, J., Copper zeolites as green catalysts for multicomponent reactions of aldehydes, terminal alkynes and amines: An efficient and green synthesis of propargylamines. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 4440-4445.
65. Choudary, B. M.; Sridhar, C.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B., Hydroxyapatite supported copper catalyst for effective three-component coupling. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 7319-7321.

66. Olson, D. C.; Vasilevskis, J., Cyclic amine complexes of copper(I), -(II), and -(III). Electrochemistry, preparation, and properties. *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 463-470.
67. Ganesan, P.; Yang, X.; Loos, J.; Savenije, T. J.; Abellon, R. D.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., Tetrahedral n-type materials: efficient quenching of the excitation of p-type polymers in amorphous films. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14530-14531.

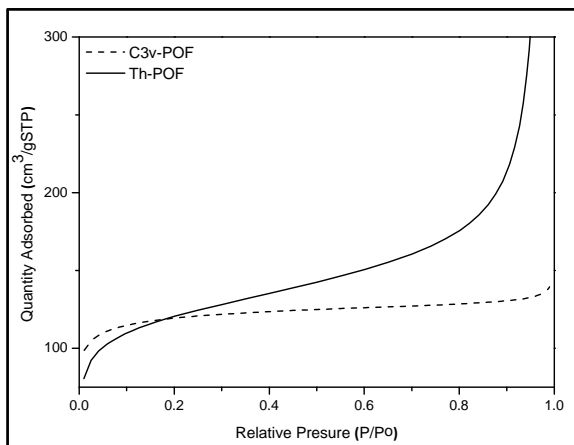


Publicaciones



1. E. Verde-Sesto, E.M. Maya, A.E. Lozano, J. G. de la Campa, F. Sánchez and M. Iglesias. *Novel efficient catalysts based on imine-linked mesoporous polymers for hydrogenation and cyclopropanation reactions.* *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 24637.

Abstract: Two imine-linked polymer organic frameworks (POFs) with different geometries

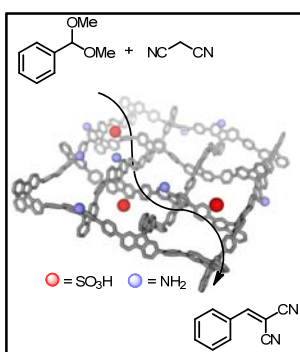


(C3v-POF and Th-POF) and mesoporous properties were prepared and proved to be catalyst supports. Due to the greater ability of Th-POF to coordinate metals, Cu- and Ir-coordinated Th-POFs were tested as catalysts. Both act as truly heterogeneous catalysts towards cyclopropanation and hydrogenation of alkenes, respectively. The high surface area and easy accessibility to

the catalytic sites make these materials very efficient for heterogeneous catalysis. The stability of the coordinated complexes and the porous frameworks allows several reuses with only a minor loss in catalytic activity.

2. E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, M. Iglesias, F. Sánchez and A. Corma. *Synthesis of Structured Porous Polymers with Acid and Basic Sites and Their Catalytic Application in Cascade-Type Reactions.* *Chemistry of Materials*, 2013, 25, 981.

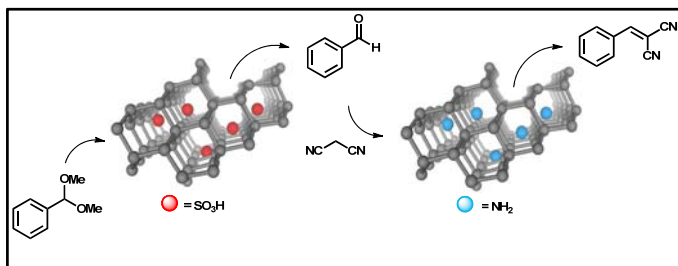
Abstract: We described the use of one porous polymeric aromatic framework (PPAF) with a



9,9'-spiro-bisfluorene unit as a support in heterogeneous catalysis. The material was functionalized with acid and base active sites and used as a bifunctional catalyst in a model cascade reaction. This catalyst was recycled up to eight times with only a small loss of activity.

3. E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, A. Corma, M. Iglesias and F. Sánchez. ***Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions.*** *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469, 206.

Abstract: Porous aromatic frameworks (PPAFs) prepared by microwave assisted synthesis can

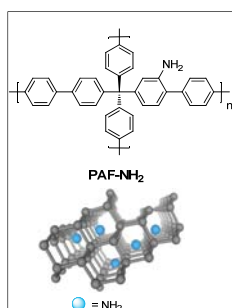


be easily functionalized to obtain solid acid (sulfonic acid) and base (primary amine) catalysts. This porous material demonstrated to be an excellent support of different

functional groups. The combination of these functionalized PPAFs was successfully applied as compatible heterogeneous catalysts for cascade reaction of hydrolysis of dimethoxymethylbenzene, acid catalyzed, and Knoevenagel catalyzed by base. The advantages of this catalytic system are its easy synthesis, good catalytic activity, coexistence of incompatible functional groups in homogeneous conditions, with different acid/base ratio, and is recycled up seven times without significant loss of activity. Our concept can be extended to other various one-pot incompatible homogeneous systems and make a contribution toward the creation of environmentally inspired chemical processes through the promotion of multiple reactions in a single reactor.

4. E. Verde-Sesto, M. Pintado-Sierra, A. Corma, E.M. Maya, J.G. de la Campa, M. Iglesias, F. Sánchez, ***Pre-functionalized polymeric aromatic framework from nitrotetraiodophenylmethane as building block and its application.*** *Chem. Eur. J.* 2014, *accepted, in press.*

Abstract: Starting from nitrotetraiodophenylmethaneas monomer, we report for the first time



the preparation of pre-functionalized polymeric aromatic frameworks (PAFs) and their application as catalysts supports. Thus, neutral coordinate iminopyridine Schiff base (PAF-NPy) or chiral *bis*-amino (PAF-NPro) ligands were obtained by postsynthesis treatment from PAF-NH₂ and reacted with copper(I) or rhodium(I) to yield the corresponding supported transition metal catalysts. The as-prepared PAF-NN-M

catalysts exhibited activity and selectivity similar to that of the corresponding homogeneous catalysts and were recycled without loss of any activity or selectivity.

