



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

*Facultad de Ciencias*

Departamento de Química Orgánica

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE  
ZIRCONIO CON CONECTORES QUIRALES:  
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
APLICACIÓN COMO CATALIZADORES  
HETEROGÉNEOS EN REACCIONES DE  
CIANOSILILACIÓN

*Juan Amaro Gahete*

*Córdoba, Julio de 2017*

## ***RESUMEN***

Los polímeros de coordinación son un tipo de materiales híbridos que han recibido una gran atención en los últimos años. Estos materiales pueden mostrar diversas propiedades que pueden modularse mediante una selección adecuada de nodos metálicos y conectores orgánicos funcionales. Debido a la importancia de las sustancias enantiopuras en la industria farmacéutica, agroalimentaria o cosmética, entre otras, las estructuras metal-orgánicas quirales se están aplicando en reconocimiento quiral y para la separación de enantiómeros puros a partir de mezclas racémicas. Además, estos materiales podrían utilizarse en catálisis asimétrica. No obstante, la síntesis de estos materiales representa un enorme desafío. Una de las aproximaciones más sencillas para obtener estos materiales es emplear ligandos orgánicos enantiopuros, como ha sido el caso de aminoácidos. En este trabajo se han utilizado productos naturales sencillos como ligandos orgánicos quirales capaces de coordinar cationes metálicos, concretamente zirconio. El objetivo es preparar diferentes polímeros quirales, caracterizarlos mediante diferentes técnicas y evaluarlos como catalizadores en la reacción de cianosililación del benzaldehído.

**Palabras clave:** polímero de coordinación; quiralidad; catálisis asimétrica, cianosililación.

## ***ABSTRACT***

Coordination polymers are a type of materials that have received a great deal of attention in recent years. These materials can exhibit various properties that can be modulated by a suitable selection of metallic and functional organic linkers. Due to the importance of the enantiopure substances in the pharmaceutical industry, food or cosmetics, among others, the metal-organic structures are being applied in chiral recognition and for the separation of pure enantiomers from racemic mixtures. In addition, these materials could be used in asymmetric catalysis. However, the synthesis of these materials represents a huge challenge. One of the simplest approaches to obtain these materials is to use organic enantiopure ligands, as has been the case with amino acids. In this work, simple natural products have been used as chiral organic ligands capable of coordinating metallic cations, namely zirconium. The objective is to prepare different chiral polymers, to characterize them by different techniques and as the catalysts in the reaction of cyanosilylation of benzaldehyde.

**Keywords:** coordination polymer; asymmetric catalysis, cyanosilylation.

## ÍNDICE

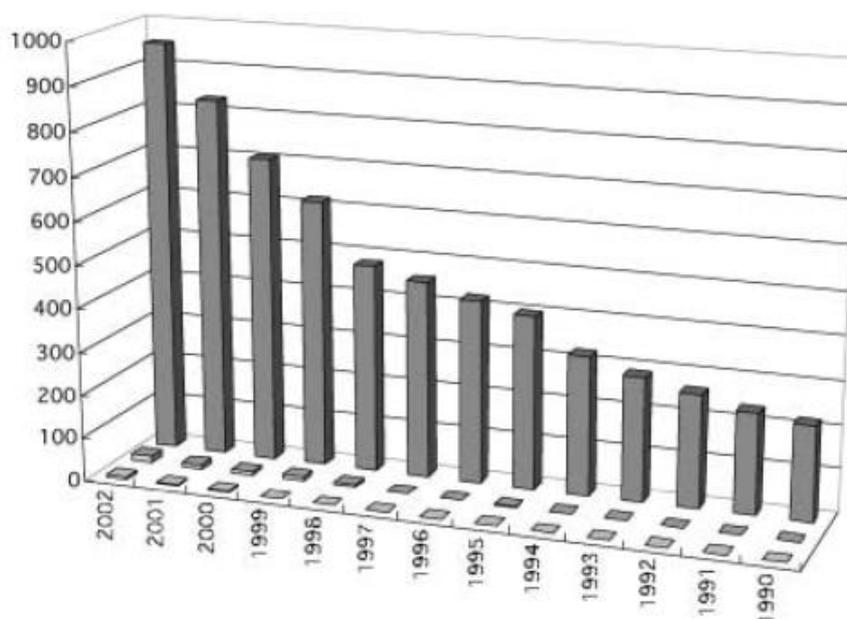
<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
1.1	Visión general. Perspectiva histórica.....	4
1.2	Características.....	6
1.3	Aplicaciones.....	7
1.4	Quiralidad.....	10
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
3.1	REACTIVOS.....	14
3.2	MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	15
3.2.1	Síntesis solvotermal.....	16
3.2.2	Síntesis en multirreactor.....	19
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	23
3.3.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	23
3.3.2	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	24
3.3.3	Análisis termogravimétrico (ATG).....	26
3.3.4	Microscopía Raman .....	27
3.4	Actividad catalítica enantioselectiva.....	28
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>31</b>
4.1	Caracterización estructural: Difracción de rayos X .....	31
4.2	Caracterización textural: porosimetría de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	33
4.3	Análisis termogravimétrico (ATG).....	34
4.4	Caracterización de los componentes presentes en los materiales: Espectroscopía Raman .....	36
4.5	Actividad catalítica.....	41
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>46</b>
<b>6.</b>	<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>48</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Visión general. Perspectiva histórica.

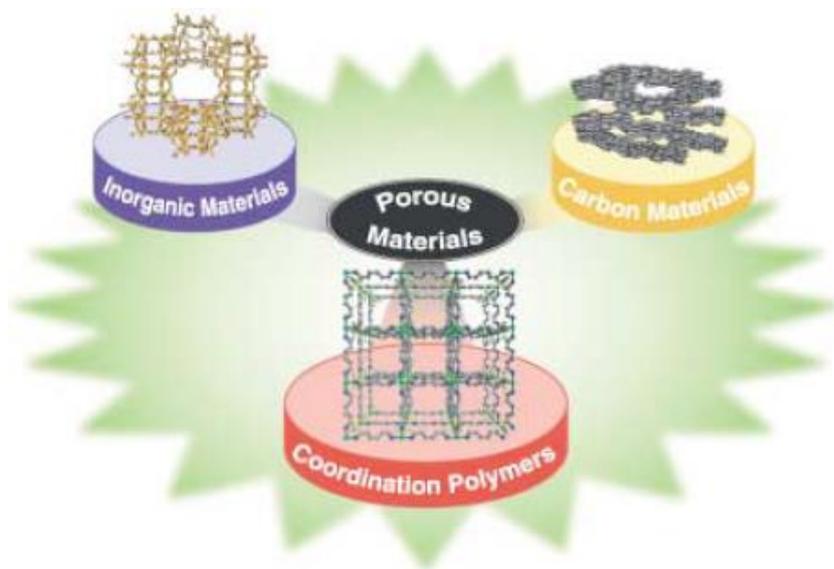
Actualmente, se han hecho diversos progresos notables en el área de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos moleculares. La síntesis y caracterización de redes de coordinación de una, dos y tres dimensiones (1D, 2D y 3D) es un área de la Química que está experimentando un continuo crecimiento. Los compuestos de coordinación con estructuras infinitas han sido intensamente estudiados, en particular, los materiales contruidos a partir de iones metálicos a los que se coordinan conectores orgánicos funcionales; los llamados polímeros de coordinación.<sup>1,2</sup> El término "polímero de coordinación" fue utilizado por primera vez por J. C. Bailar en 1964, cuando comparó polímeros orgánicos con compuestos inorgánicos que pueden considerarse especies poliméricas.<sup>3,4</sup>

La clave del éxito en este tipo de materiales es el diseño de bloques de construcción moleculares con propiedades arquitectónicas, químicas y físicas determinadas logrando de esta forma que la Química de la Coordinación haya alcanzado un nivel muy avanzando en un tiempo sorprendentemente corto.<sup>5</sup> La **Ilustración 1** muestra el extraordinario aumento del número de artículos publicados en esta área.<sup>6</sup>



**Ilustración 1:** El número de artículos publicados que contienen las palabras clave "polímeros de coordinación" (atrás), "polímeros de coordinación porosos" (medio), y "adsorción en polímeros de coordinación porosos" (frente). Fuente: SciFinder.

Hoy en día, los polímeros de coordinación han tomado una posición importante en el área de materiales porosos y han añadido una nueva categoría a la clasificación convencional como se puede observar en la **Ilustración 2**.

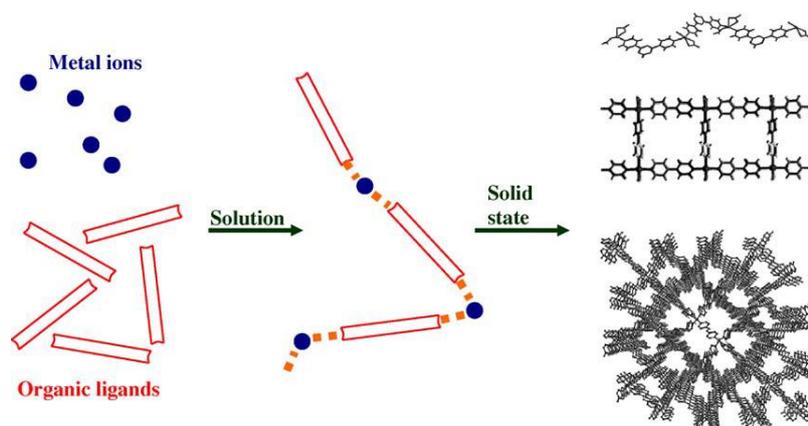


**Ilustración 2:** Clases de materiales porosos.<sup>6</sup>

Los compuestos porosos han atraído el interés de numerosos investigadores debido a la creación de espacios de tamaño nanométrico y la reactividad que estos generan. Hasta mediados de los noventa, había básicamente dos tipos de materiales porosos: materiales inorgánicos y materiales basados en carbono. En el caso de sólidos inorgánicos microporosos, las dos subclases más grandes son los aluminosilicatos (zeolitas) y aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4\text{s}$ ). Por otra parte, los carbones activados presentan gran porosidad y elevada superficie específica, pero poseen una estructura desordenada.<sup>3,7</sup> Recientemente, se han desarrollado polímeros de coordinación porosos, que se engloban en un grupo aparte de las dos clases anteriormente mencionadas de materiales porosos. Son completamente regulares, tienen alta porosidad, y redes altamente diseñables. Sus síntesis se realizan generalmente en condiciones suaves y la elección de una cierta combinación de unidades moleculares conduce a la red extendida deseada.

Desde principios de los noventa, la investigación sobre las estructuras de los polímeros de coordinación porosas ha aumentado considerablemente. En el año 1995, el investigador Omar M. Yagui acuñó el término MOF al conseguir sintetizar un compuesto de estructura tridimensional de cobre formado por redes interpenetradas de fórmula  $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ .<sup>8</sup>

Los materiales de tipo MOF (*Metal-Organic Framework*) son una clase de polímeros de coordinación<sup>9</sup> cuya característica principal es que poseen elevada porosidad y cristalinidad, con estructura completamente ordenada y construidos principalmente por una red de iones metálicos (clústers) interconectados a través de ligandos orgánicos multidentados (linkers) en redes de una, dos o tres dimensiones (**Ilustración 3**).<sup>10</sup> Normalmente los ácidos carboxílicos aromáticos bivalentes, trivalentes se utilizan para crear la red que rodea al átomo central que puede ser cobre, aluminio, zirconio, o vanadio entre otros.



**Ilustración 3.** Preparación de Metal-Organic Framework (MOFs).<sup>10</sup>

Siguiendo la metodología de síntesis descrita por O. Yagui se sintetizaron varios tipos de MOFs, entre los cuales, destaca el de fórmula  $Zn_4(BDC)_3(DMF)$ , comúnmente conocido como MOF-5, cuya estructura está formada por una serie de redes cúbicas tridimensionales en la que los clústers de  $Zn_4O$  forman unidades octaédricas enlazadas a seis ligandos carboxilato del ácido tereftálico.<sup>11</sup>

## **1.2 Características.**

Estos materiales híbridos porosos poseen algunas características que mejoran las propiedades que presentan los materiales porosos inorgánicos convencionales (zeolitas y carbonos activos)<sup>12</sup>, tales como:

- Elevadas áreas superficiales
- Tamaño de poro variable
- Estructuras porosas flexibles y ordenadas
- Capacidad de funcionalizar la superficie de los poros dando lugar a propiedades catalíticas selectivas.

- Todos los sitios activos son idénticos, debido a la naturaleza altamente cristalina que posee.
- Quiralidad según los linkers que lo conformen.

Un factor a tener en cuenta en este tipo de materiales es el tamaño del poro, que según la IUPAC se clasifican en:

- Microporosos → ( $D_p < 2\text{nm}$ ).
- Mesoporos → ( $2\text{nm} < D_p < 50\text{nm}$ ).
- Macroporosos → ( $D_p > 50\text{nm}$ ).

Con respecto a algunas de sus propiedades físicas, tales como densidad, conductividad térmica y resistencia mecánica, éstas dependen directamente de su porosidad y de la estructura del poro, puesto que ambos factores van a tener mucha influencia en la reactividad química y en las interacciones físicas de estos sólidos con gases y líquidos.<sup>10,13</sup>

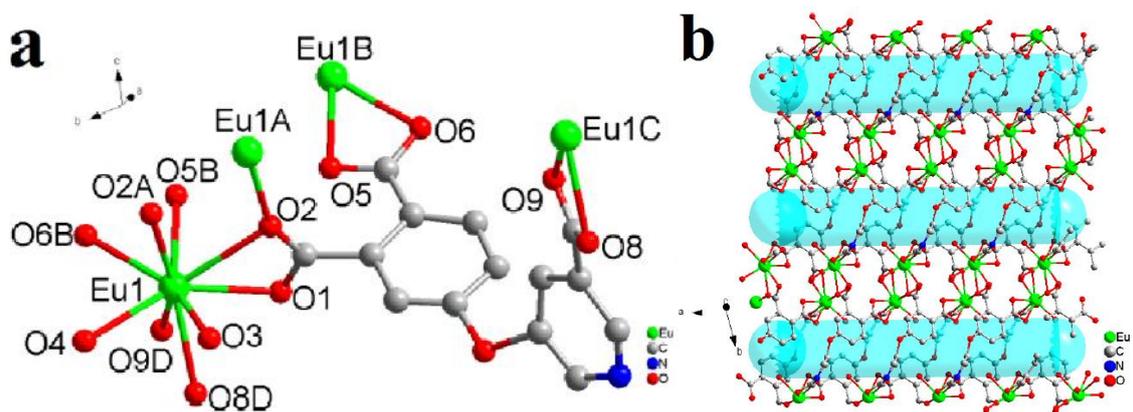
Entre las ventajas que presentan estos materiales se puede decir que poseen una gran variedad de estructuras, conformaciones y propiedades que resultan tanto de la gran diversidad de iones metálicos como de la enorme cantidad de ligandos orgánicos útiles, con sus consiguientes estructuras, geometría y funcionalización. Reflejo de ello, son las casi 4000 estructuras MOF diferentes publicadas hasta el momento.<sup>13</sup>

### **1.3 Aplicaciones.**

Debido a sus características, en los últimos años, los polímeros de coordinación, y en particular, los materiales tipo MOFs, han mostrado un gran interés en numerosas áreas de investigación:

#### ***a) Almacenamiento de gases:***

Algunos polímeros de coordinación poseen una superficie específica y un volumen de poro elevado, lo que hace que puedan ser aplicados en el almacenamiento de gases<sup>14</sup> con fines energéticos como el hidrógeno. Sin embargo, al tratarse de un proceso de adsorción física, el principal inconveniente es la débil interacción que existe entre las moléculas de hidrógeno y las redes metal-orgánicas.<sup>15</sup> Una investigación llevada a cabo por Q. Zhao y col. en 2017 demostró la adsorción selectiva de nitrógeno en un polímero de coordinación cristalino formado por europio y el ligando orgánico CPPA, ácido (4-((5-carboxipiridin-3-il)oxi)ftálico) (**Ilustración 4**).<sup>16</sup>



**Ilustración 4.** a) Coordinación del metal Eu. b) Estructura dimensional del material.<sup>16</sup>

De igual manera, estos materiales son candidatos ideales para almacenar gases contaminantes que afectan al medio ambiente, tales como el CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, se ha demostrado que el MOF [Cu(tba)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (tba=4-(1H-1,2,4-triazol-1-il)benzoato de metilo) es capaz de adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar.<sup>17</sup>

#### b) *Magnetismo:*

Los estudios magnéticos de los polímeros de coordinación están incluidos en el área del magnetismo molecular y el diseño de imanes ligeros. El antiferromagnetismo, el ferrimagnetismo y el ferromagnetismo son fenómenos cooperativos de los espines magnéticos dentro de un sólido y estas interacciones pueden llevarse a cabo dentro de los materiales que estamos tratando. Esta propiedad fue estudiada por primera vez por Gatteschi y col.<sup>18</sup>, quienes sintetizaron complejos metálicos de óxidos de nitrosilo, (4,4,5,5-tetrametil-imidazolin-1-oxil-3-óxido sustituidos en posición 2).

#### c) *Conductividad:*

La conductividad eléctrica de los polímeros sigue siendo una de las áreas de investigación más importantes en la ciencia de los materiales. La conductividad no es el foco principal de la investigación en los polímeros de coordinación, ya que se requieren puentes inorgánicos cortos para una buena conductividad en estructuras extendidas de metal-ligando. Como referencia, la conductividad de los metales es de 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> S/cm a temperatura ambiente y aumenta con la disminución de la temperatura (1S = 1 Ω<sup>-1</sup>). Los polímeros de coordinación con interacciones Ag...Ag pueden poseer propiedades semiconductoras eléctricas. Por ejemplo, el polímero tridimensional {Ag(H<sub>2</sub>btc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{Ag<sub>2</sub>(Hbtc)} con interacciones Ag...Ag ha mostrado una semiconductividad de 1.06 × 10<sup>6</sup> S/cm.<sup>13</sup>

### ***d) Luminiscencia:***

Se ha demostrado que los polímeros de coordinación tienen propiedades de luminiscencia debido a su mayor estabilidad térmica que el ligando orgánico puro y la capacidad de afectar a la longitud de onda de emisión del material orgánico coordinado al correspondiente metal.

La combinación de espaciadores orgánicos y centros metálicos de transición (como el Eu)<sup>16</sup> en los polímeros de coordinación se considera un método eficiente para obtener nuevos tipos de materiales electroluminiscentes para aplicaciones de gran potencial como diodos emisores de luz (LEDs).<sup>13,19,20</sup>

### ***e) Fabricación de membranas para separar selectivamente:***

Otras de las aplicaciones que tienen es en la fabricación de membranas en las que se pueden separar H<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub>.<sup>11</sup>

### ***f) CATÁLISIS:***

La naturaleza porosa de algunos polímeros de coordinación y/o la presencia de centros de metal de transición catalíticamente activos se considera la base de las aplicaciones catalíticas selectivas de tamaño y forma de tales materiales.

El polímero de coordinación dimensional formado por cadmio y bipyridina con fórmula molecular Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipy)<sub>2</sub> cataliza la cianosililación de aldehídos. La selectividad de forma hacia el aldehído se manifestó en el rendimiento del producto y se atribuyó al tamaño de la cavidad de la red.<sup>21</sup>

Los fosfonatos de lantánidos homoquirales bidimensionales [Ln (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) (H<sub>3</sub>L<sup>1</sup>) (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] · xH<sub>2</sub>O] (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) fueron capaces de catalizar heterogéneamente la cianosililación de aldehídos y realizar la apertura de anillos de anhídridos mesocarboxílicos. Sin embargo, no se encontró ninguna selectividad de tamaño para los aldehídos ni exceso enantiomérico.<sup>22</sup>

Los materiales tipo MOFs también han cobrado un gran interés en el área de catálisis debido a sus elevadas áreas superficiales y a que no requieren activación o regeneración a altas temperaturas. Estos materiales se han utilizado en numerosos tipos de reacciones catalíticas:

- Un MOF con centros metálicos de Zn ha mostrado una selectividad del 80% en la reacción de adición de metanol al propino. Para estas transformaciones catalíticas a menudo se requiere un cambio en la geometría de coordinación a través de determinados mecanismos que son responsables de dicha actividad catalítica.<sup>23</sup>
- Otro MOF sintetizado con Zn coordinado al ácido tereftálico ha mostrado excelentes resultados de conversión y selectividad al producto en la reacción de sulfoxidación de tioanisol pero no induce enantioselectividad.<sup>24</sup>

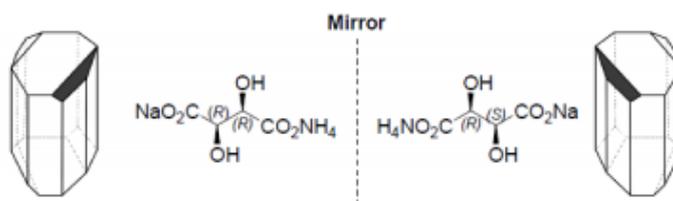
### **1.4 Quiralidad.**

En vista a lo anteriormente explicado, se puede deducir claramente que si los ligandos orgánicos contienen centros quirales se abre una nueva e interesante línea de investigación encaminada a la obtención de sustancias enantiopuras a partir de mezclas racémicas que es de gran interés para la industria farmacéutica y cosmética, siendo esta área un gran desafío para los químicos actuales.

La estereoquímica es el campo de la Química que estudia la disposición espacial de los compuestos químicos. Un tipo particular de esteroisómeros son los enantiómeros, que son esteroisómeros de imagen especular no superponible (cada uno es imagen del otro pero no pueden superponerse en el espacio). Ambos compuestos presentan diferentes propiedades cuando interaccionan con la luz polarizada, diciéndose así que presentan quiralidad.

La existencia de quiralidad en fase sólida, quiralidad cristalina, fue demostrada por el científico alemán E. Mitscherlich.<sup>25</sup> Sus estudios demostraron que los cristales de tartrato de sodio y amonio puro y el que se obtenía después de la fermentación del vino eran iguales en aspecto. Sin embargo, el primero hacía rotar la luz polarizada mientras que el segundo no sufría dicho resultado.

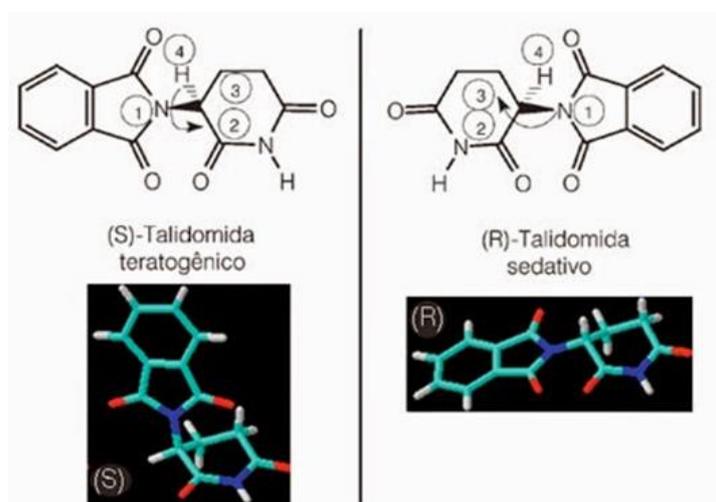
Años más tarde, Louis Pasteur asentó las bases de la obtención de un compuesto enantioméricamente puro, y lo hizo a través de la resolución (separación) del racémico, así por lo tanto se vio que el tartrato de sodio y amonio racémico estaba formado por dos tipos de cristales que eran imágenes especulares entre sí y los separó con unas pinzas, y observó que uno hacía rotar la luz hacia la derecha y el otro hacía la izquierda (**Ilustración 5**).<sup>26</sup>



**Ilustración 5.** Cristales enantiomorfos de tartrato amónico sódico que Pasteur separó.<sup>26</sup>

La necesidad de realizar separaciones enantioselectivas fue de vital importancia en el área de la industria farmacológica, ya que cuando se ingiere un fármaco con estas características en el organismo, una forma enantiomérica puede mejorar la salud mientras que la otra puede causar efectos nocivos.

El caso más relevante en relación a este tema, fue la comercialización de la talidomida la cual provocó más de 10000 casos de defectos congénitos, este hecho provocó el descenso de la comercialización de fármacos en el año 1960. La talidomida es un derivado sintético del ácido glutámico (imida del ácido N-ftalilglutámico), que posee dos enantiómeros. El enantiómero *R* producía el efecto sedante que se buscaba mientras que el que tenía el enantiómero *S* producía efectos teratogénicos (malformaciones). (**Ilustración 6**).<sup>27</sup>



**Ilustración 6.** Estructura química de los enantiómeros de la talidomida.<sup>27</sup>

Este medicamento fue recetado a las mujeres embarazadas durante su primer trimestre del embarazo para evitar las náuseas. Se estudiaron las malformaciones que sufrían los niños recién nacidos de madres que durante el embarazo habían tomado la talidomida, y, finalmente, cuando descubrieron el motivo, retiraron el medicamento del mercado.

Así mismo, otras industrias aparte de la farmacéutica son afectadas; por ejemplo en la industria alimentaria según el isómero del aspartamo que actúe en el organismo tendremos un sabor amargo o un sabor dulce que es el que buscamos, o en la industria cosmética en la que según el isómero del limoneno, éste causara un olor a limón o a naranja.

La quiralidad es una de las características más importantes de la naturaleza, ya que podemos encontrar diferente comportamiento en respuestas biológicas o farmacológicas. La separación de estos enantiómeros siguen siendo un desafío, ya que tienen las mismas propiedades físicas y químicas dentro de un ambiente quiral.

Actualmente se han descrito métodos de separación basados en la cristalización y en cromatografía basada en fases estacionarias quirales, siendo esta última técnica muy costosa y robusta. Recientemente, se han sintetizado MOFs con estructuras quirales para llevar a cabo procesos de adsorción enantioselectivas.<sup>24</sup>

Atendiendo a esto, las investigaciones científicas se centran en la búsqueda de métodos y nuevos materiales que puedan resolver esta problemática. De ahí surgen estos compuestos químicos y las diferentes estrategias que se han ido siguiendo para la separación enantioselectiva de este tipo de sustancias.

En este Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo la síntesis de polímeros de coordinación quirales con iones zirconio como centros metálicos. Para ello, la estrategia a seguir en este trabajo consiste en la síntesis de polímeros a partir de diferentes ligandos orgánicos quirales: ácido L-málico, ácido L-tartárico y ácido dibenzoil-L-tartárico; y del núcleo de zirconio como centro metálico. Todos los materiales serán caracterizados por diferentes técnicas y evaluados como catalizadores en la reacción de cianosililación de benzaldehído.

## 2. **OBJETIVOS**

Los objetivos de este Trabajo Fin de Máster son los siguientes:

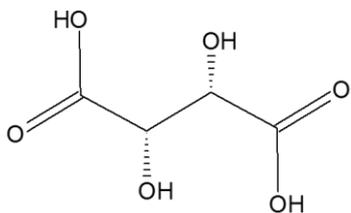
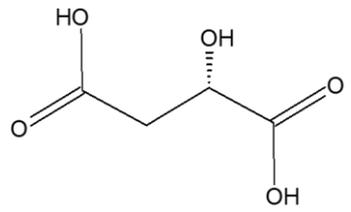
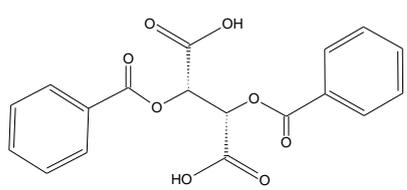
- Sintetizar materiales híbridos usando la sal metálica  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y ligandos orgánicos que portan un estereocentro: ácido L-málico, ácido L-tartárico y ácido dibenzoil-L-tartárico.
- Caracterizar los sólidos por diferentes técnicas instrumentales: espectroscopía Raman, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno.
- Evaluar la eficacia de los sólidos como catalizadores quirales en la reacción de cianosililación de benzaldehído.

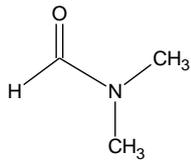
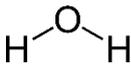
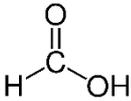
### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 REACTIVOS.

Los reactivos empleados en la síntesis de los polímeros quirales estudiados en este proyecto se detallan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Reactivos utilizados.

<b>Sales metálicas</b>	Oxicloruro de zirconio (IV) octahidratado	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O Mw: 322.25 Sigma Aldrich	Zr
<b>Ligandos orgánicos</b>	Ácido L-(+)-tartárico	 Mw: 150.09 Sigma Aldrich	Tart
	Ácido L-(+)-málico	 Mw: 134.09 Sigma Aldrich	Mal
	Ácido dibenzoil L-(+)-tartárico	 Mw: 358.30 Sigma Aldrich	Dibtart

<b>Disolvente</b>	N,N-dimetilformamida	 Mw: 73.09 Sigma Aldrich	DMF
	Agua	 Mw: 18.02	H <sub>2</sub> O
<b>Agente modulante</b>	Ácido fórmico	 Mw: 46.03 PANREAC	Mod

### 3.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS.

Con el fin de optimizar las diferentes variables de síntesis que afectan en el proceso de formación del polímero, se han llevado a cabo diferentes métodos de síntesis utilizando autoclaves (solvothermal) y multirreactor.

Para ello, se han elegido como ligandos orgánicos quirales diferentes productos naturales sencillos:

- El ácido málico, un ácido dicarboxílico que posee un carbono asimétrico confiriéndole carácter quiral. Es uno de los ácidos más abundantes de la naturaleza y se encuentra en frutas y verduras con sabor ácido como la manzana, uvas y cerezas.
- El ácido tartárico, también un ácido dicarboxílico con dos centros quirales. Es un producto natural procedente de los subproductos de la uva.
- El ácido dibenzoiltartárico, derivado del ácido tartárico, también con dos centros quirales, pero con los grupos hidroxilos esterificados por ácido benzoico.

Se ha empleado como sal metálica el oxiclورو de zirconio octahidratado, diferentes solventes (agua, dimetilformamida) y un agente modulante como el ácido fórmico para la síntesis en el multirreactor. El tiempo de reacción, estequiometría y temperatura son variables que también han sido estudiadas.

### 3.2.1 Síntesis solvotermal.

Inicialmente se procedió a realizar la síntesis vía solvotermal mediante autoclave. Todos los materiales sintetizados se exponen en la siguiente tabla (**Tabla 2**) así como todas las variables establecidas siguiendo una metodología similar a la utilizada en literatura.<sup>24</sup>

**Tabla 2.** Polímeros de coordinación sintetizados en autoclave.

Síntesis	Metal	Ligandos orgánicos	Estequiometría M:L (mmoles)	Tiempo de reacción (h)	Disolvente (10 mL)	Temperatura (°C)
1	Zr	Mal	1:1	68	H <sub>2</sub> O	110
2	Zr	Mal	1:1	68	H <sub>2</sub> O	150
3	Zr	Mal	1:1	68	H <sub>2</sub> O	180
4	Zr	Tart	1:1	68	H <sub>2</sub> O	110
5	Zr	Dibtart	1:1	68	H <sub>2</sub> O	110

La síntesis de estos polímeros de coordinación poseen un esquema en común (**Ilustración 7**) que consta de las siguientes etapas:

1.- Se agita la mezcla de reacción (1) que contiene  $ZrOCl_2 \cdot 9H_2O$  (0,322 g, 1 mmol) (2) y los diferentes ligandos (3) citados en el apartado de reactivos:

- Ácido L-málico (0,134 g, 1 mmol) en 10 mL de  $H_2O$ .
- Ácido L-tartárico (0,150 g, 1 mmol) en 10 mL de DMF.
- Ácido dibenzoil-L-tartárico (0,358 g, 1 mmol) en 10 mL de DMF.

2.- Se transvasa la disolución a un tubo de vidrio que se introduce dentro de un autoclave y se envejece  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 68 horas (4).

3.- Transcurrido este tiempo, se retira el autoclave del horno, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido a vacío utilizando filtros de membrana de nylon ( $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , 47 mm de diámetro) (5).

4.- Posteriormente, se retira el sólido del filtro y se agita durante 24 horas en 25 mL de DMF. Se vuelve a filtrar y se somete de nuevo a otro proceso de lavado con 25 ml de etanol durante 24 horas (6).

5.- Finalmente, el material resultante se seca a vacío a una temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas (7).

Los materiales obtenidos (8) se han nombrado siguiendo la nomenclatura: **L-M-T-A**.

**L: Ligando**

**M: Metal**

**T: Temperatura**

**A: Autoclave**

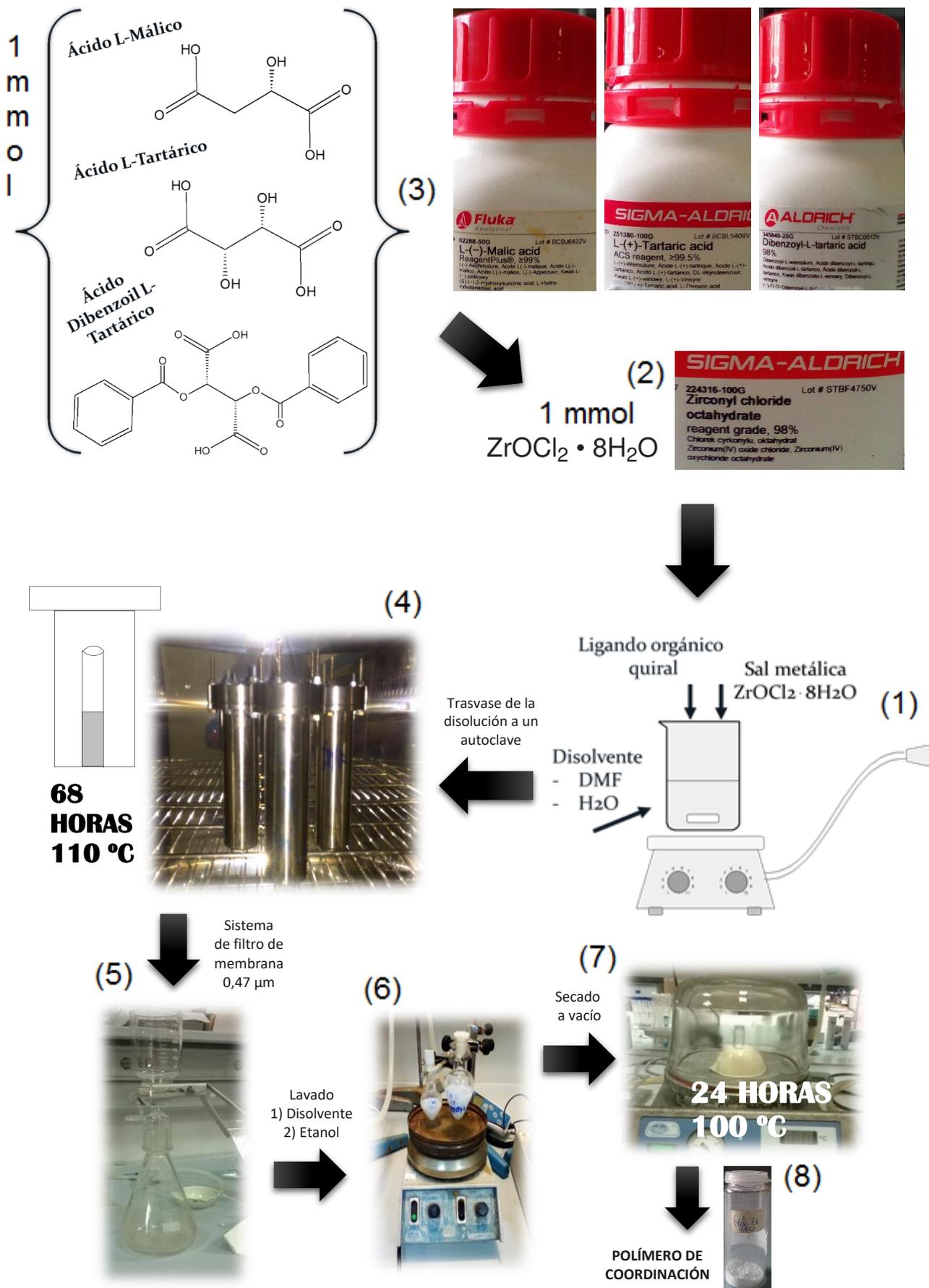
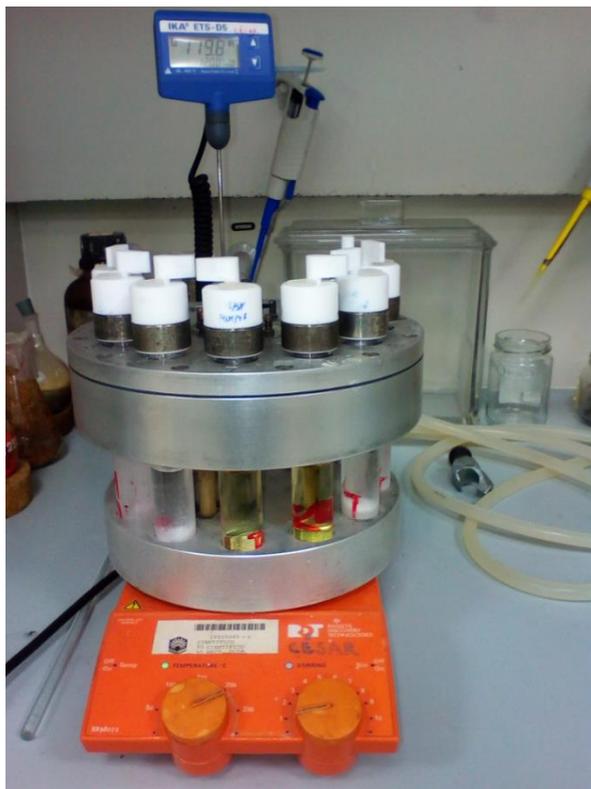


Ilustración 7. Esquema del procedimiento de síntesis solvotermal.

### 3.2.2 Síntesis en multirreactor.

Alternativamente a la síntesis solvotermal, y con el fin de incrementar la cristalinidad de los materiales mediante la adición de un agente modulador, en nuestro caso, ácido fórmico, se llevó a cabo otra metodología estudiada en bibliografía.<sup>28</sup> Dicho procedimiento fue adaptado para realizar la síntesis de los polímeros en un multirreactor como se aprecia en la **Ilustración 8**.



**Ilustración 8:** Instrumento multirreactor.

En este equipo pueden acoplarse 12 tubos de reacción donde se han llevado a cabo, simultáneamente, la síntesis de 12 polímeros de coordinación con diferentes condiciones de reacción. También es posible pasar una corriente de agua por la parte superior del instrumento para evitar la presión generada al evaporarse el agua cuando se fijan temperaturas de reacción por encima de los 100°C. Asimismo permite la circulación de corriente de gas inerte a través de los tubos para evitar las interferencias debidas al aire atmosférico así como la posibilidad de aplicar vacío.

En la tabla que se muestra a continuación (**Tabla 3**) se exponen todos los materiales que han sido sintetizados junto con las condiciones de reacción empleadas (T=120°C):

**Tabla 3.** Polímeros de coordinación sintetizados en multirreactor a 120°C.

Síntesis	Metal	Ligandos orgánicos	Estequiometría M:L (mmoles)	Tiempo de reacción (días)	Disolvente	Agente modulador (Mod)
1	Zr	Mal	0.517:1.55 (1:3)	6 días	H <sub>2</sub> O	-
2	Zr	Mal	0.517:1.55 (1:3)	6 días	H <sub>2</sub> O	5 eq (97,5 $\mu$ L)
3	Zr	Mal	1.55:1.55 (1:1)	2 días	H <sub>2</sub> O	-
4	Zr	Mal	1.55:1.55 (1:1)	2 días	H <sub>2</sub> O	5 eq (97,5 $\mu$ L)
5	Zr	Tart	0.517:1.55 (1:3)	1 día	DMF	-
6	Zr	Tart	0.517:1.55 (1:3)	1 día	DMF	5 eq (97,5 $\mu$ L)
7	Zr	Tart	1.55:1.55 (1:1)	2 días	DMF	-

8	Zr	Tart	1.55:1.55 (1:1)	2 días	DMF	5 eq (97,5 $\mu$ L)
9	Zr	Dibtart	0.517:1.55 (1:3)	7 días	DMF	-
10	Zr	Dibtart	0.517:1.55 (1:3)	7 días	DMF	5 eq (97,5 $\mu$ L)
11*	Zr	Dibtart	1.55:1.55 (1:1)	---	DMF	-
12*	Zr	Dibtart	1.55:1.55 (1:1)	---	DMF	5 eq (97,5 $\mu$ L)

*\* Cabe destacar que la síntesis del material Dibtart-Zr-1:1-M y Dibtart-Zr-1:1-M-Mod se llevó a cabo pero no se observó la presencia de un precipitado que indicara la formación del polímero, sino que todo quedó en una disolución coloreada amarillenta, de ahí que en la tabla no se exponga el tiempo de reacción.*

La síntesis de estos polímeros de coordinación poseen un esquema en común (**Ilustración 9**) que consta de las siguientes etapas:

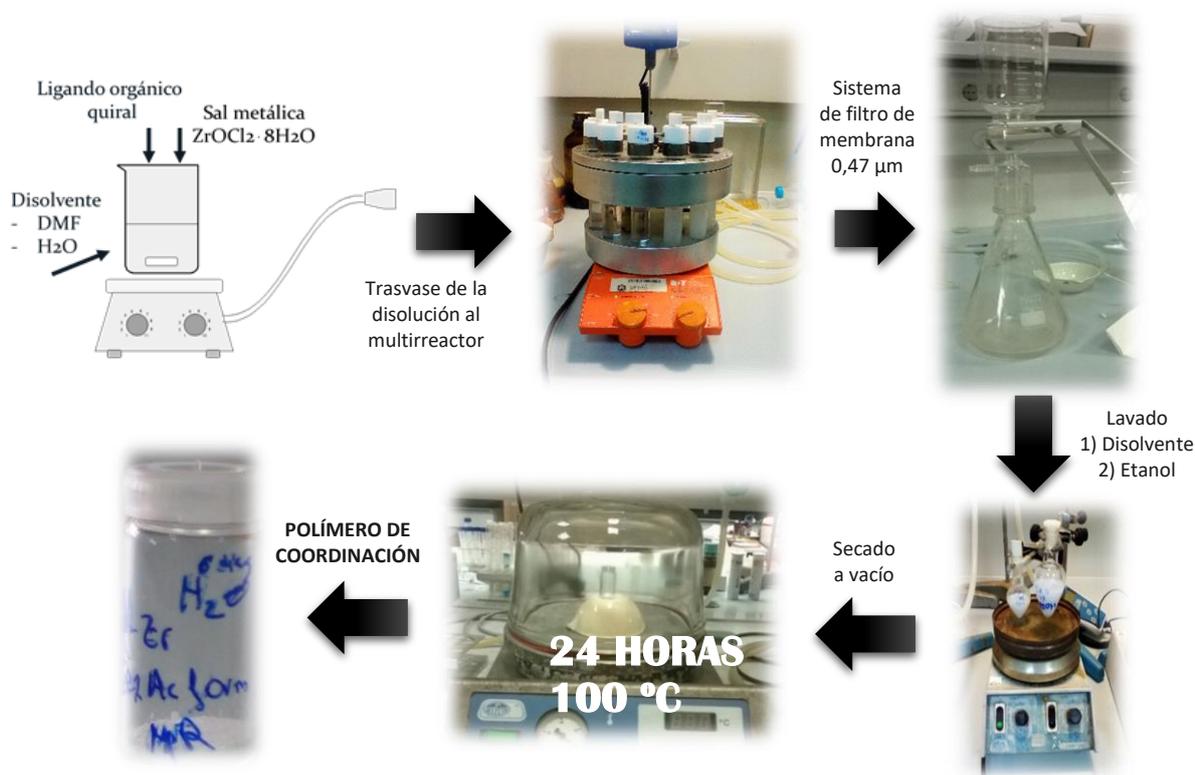
- 1.- Se agita la mezcla de reacción que contiene  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y los diferentes ligandos orgánicos quirales en 20 mL de disolvente (DMF o  $\text{H}_2\text{O}$ ), así como el agente modulante (ácido fórmico) en los casos que se correspondan.
- 2.- Se trasvasa la disolución al tubo de reacción y se deposita en una de las 12 cavidades disponibles del multirreactor a  $120^\circ\text{C}$  de temperatura.

3.- Una vez cumplidos los tiempos de reacción para cada uno de los materiales, se dejan enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido a vacío utilizando filtros de membrana de nylon (0,45  $\mu\text{m}$ , 47 mm de diámetro).

4.- Posteriormente, se retira el sólido del filtro y se agita durante 24 horas en 25 mL de DMF. Se vuelve a filtrar y se somete de nuevo a otro proceso de lavado con 25 ml de etanol durante 24 horas.

5.- Finalmente, el material resultante se seca a vacío a una temperatura de 100  $^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.

La nomenclatura seguida para nombrar estos materiales es la siguiente: **L-M-E-M-Mod**.



**Ilustración 9.** Esquema del procedimiento de síntesis en multirreactor.

### **3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.**

La caracterización de los distintos polímeros de coordinación sintetizados se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas instrumentales. A continuación, se detallan los aspectos generales de las mismas y las condiciones de análisis empleadas para el estudio de las propiedades estructurales y físico-químicas de cada uno de los materiales.

#### **3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)**

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) se ha utilizado para caracterizar estructuralmente los diferentes polímeros de coordinación. Esta técnica se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayectoria.

Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Esta indica la relación entre el espacio entre dos planos ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos difractados ( $\theta$ ), siendo  $n$  un número entero.

Como cada familia de planos tiene una distancia  $d$ , esta técnica permite la detección de estos planos a diferentes ángulos siendo los resultados diferentes según la estructura del material que estemos midiendo. De esta forma, podemos caracterizar las fases que componen la muestra a base de los diferentes picos de detección que son en realidad reflexiones de los planos de cada fase. El problema en el análisis por rayos X de los polímeros de zirconio deriva del hecho de que la mayoría presentan una baja cristalinidad.

#### **➤ Metodología experimental:**

Las muestras a analizar han sido pulverizadas, colocadas y presionadas en un portamuestras hasta que la superficie expuesta a la radiación quedase lo más plana y uniforme posible.

Los diagramas de difracción de rayos X han sido registrados utilizando un difractómetro Bruker D8 DISCOVER A25. La velocidad del goniómetro fue de 0,016 °/min y el barrido entre  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  (**Ilustración 10**).



**Ilustración 10.** Difractómetro de Rayos X Bruker D8 DISCOVER A25.

### **3.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

La caracterización textural de todos los polímeros de coordinación se realizó mediante el empleo de la técnica de porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente).

Los adsorbatos comúnmente empleados son nitrógeno, argón y otros gases inertes e hidrocarburos. Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensadas; sin embargo, en la superficie existe una resultante de las fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial que es la responsable de la fisisorción en los sólidos.

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. En esta investigación se han determinado dos parámetros texturales calculados mediante la técnica anteriormente explicada:

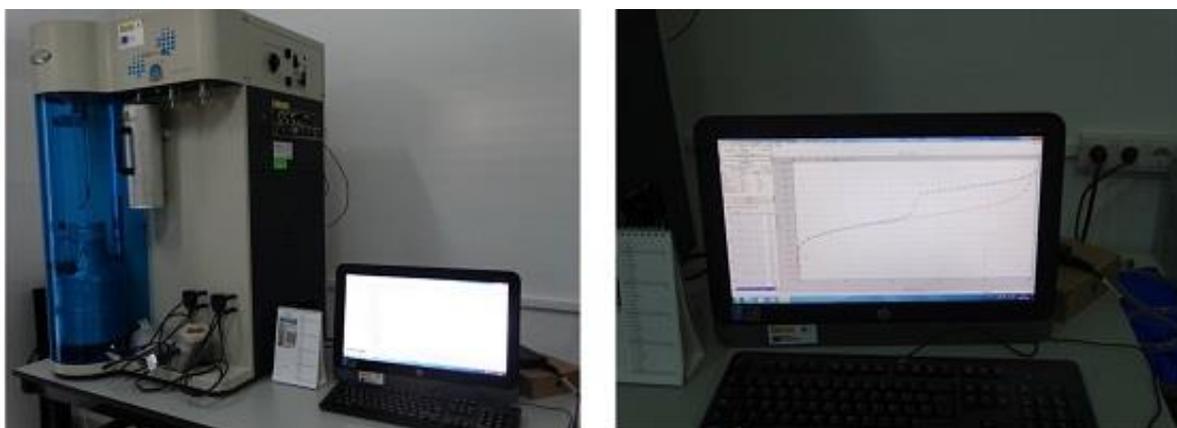
- Superficie específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ): Extensión geométrica de la superficie de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- Volumen acumulado de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ): Volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- Radio de poro: Expresado en ångström (Å) o nanómetro (nm).

La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución de tamaño de poros, etc.

Entre ellos el método escogido en este trabajo es el método BET, el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido.

➤ **Metodología experimental:**

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han obtenido a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un analizador Quantachrome Instrument modelo Autosorb iQ/ASiQwin y el peso de la muestra utilizado para las medidas ha oscilado entre 0.1 y 0.2 gramos (**Ilustración 11**). Todos los sólidos han sido sometidos a un proceso de desgasificación previo, 90°C durante 24 h, para limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos.



**Ilustración 11.** Porosímetro Autosorb iQ/ASiQwin.

### 3.3.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la variación de peso que experimenta una muestra cuando es sometida a tratamiento térmico. La representación de la pérdida o ganancia de peso en función del tiempo se denomina termograma. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc. Este estudio se realizó para establecer la estabilidad de los polímeros de coordinación en función de la temperatura.

➤ Metodología experimental:

La metodología seguida para el empleo de este equipo consiste en colocar la muestra pulverizada en el interior de un electrobalanza de alta sensibilidad, que está cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un flujo de gas (argón o aire) a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa diseñada de temperatura.

Los registros TGA se obtuvieron utilizando el instrumento TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo, como el de la **Ilustración 12**. Las medidas fueron llevadas a cabo en atmósfera de O<sub>2</sub> con un flujo de gas de 100 mL/min., con un rango de temperatura comprendido entre los 30 y 900 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C/min.



**Ilustración 12.** Equipo de análisis termogravimétrico.

### 3.3.4 Microscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información química y estructural del material. Esta técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Nos permite realizar el estudio de los modos vibracionales en el polímero de coordinación. La técnica puede trabajar con la muestra en estado sólido o líquido y proporciona un análisis cualitativo de los componentes orgánicos o inorgánicos de una muestra, así como posibles estructuras que se presenten. De esta forma se podrán reconocer los grupos funcionales que se encuentran en la red, lo que permitirá deducir si los ligandos orgánicos se han coordinado al centro metálico de zirconio.

➤ Metodología experimental:

Los espectros Raman de las muestras han sido registrados en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscop) equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores, filtros, un detector CCD y dos videocámaras (**Ilustración 13**). Los espectros fueron obtenidos por excitación con un láser verde (532 nm) entre 100 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El número total de acumuladas por espectro fue 10, con el objetivo final de aumentar la relación señal/ruido. Previamente al análisis, las muestras se han pulverizado en un mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de grano suficientemente pequeño. Una pequeña proporción de sólido así pulverizado es colocado sobre un portamuestras y extendido hasta conseguir que la superficie expuesta fuera plana y uniforme.

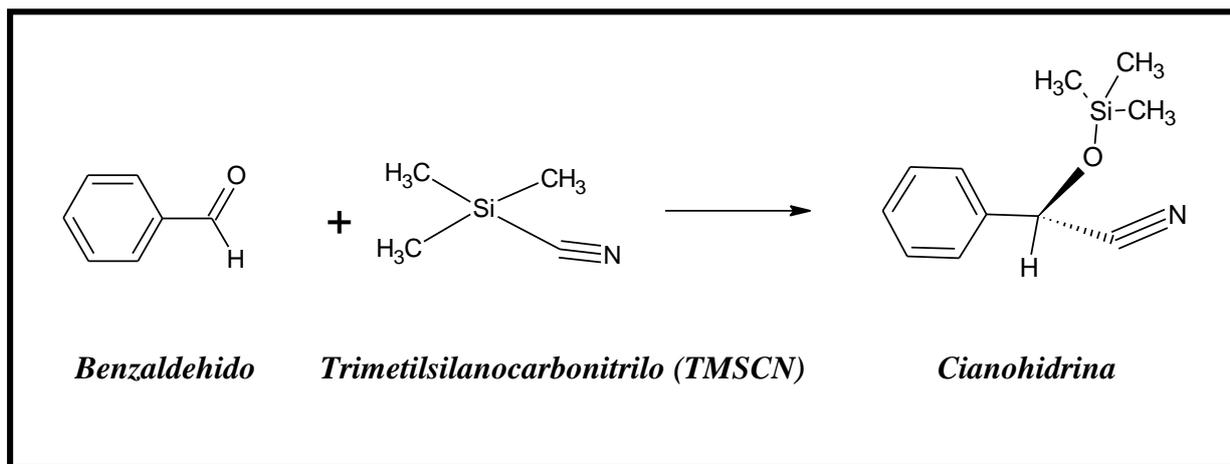


**Ilustración 13.** Microscopio Raman Renishaw. (InVia Raman Microscop)

### 3.4 Actividad catalítica enantioselectiva.

Todos los polímeros de coordinación sintetizados fueron evaluados en la reacción de cianosililación de benzaldehído (**Ilustración 14**).

El objetivo principal de esta reacción es obtener como producto predominante unas de las formas enantiopuras de la cianohidrina haciendo uso de un material con un centro metálico y grupos quirales en su estructura.



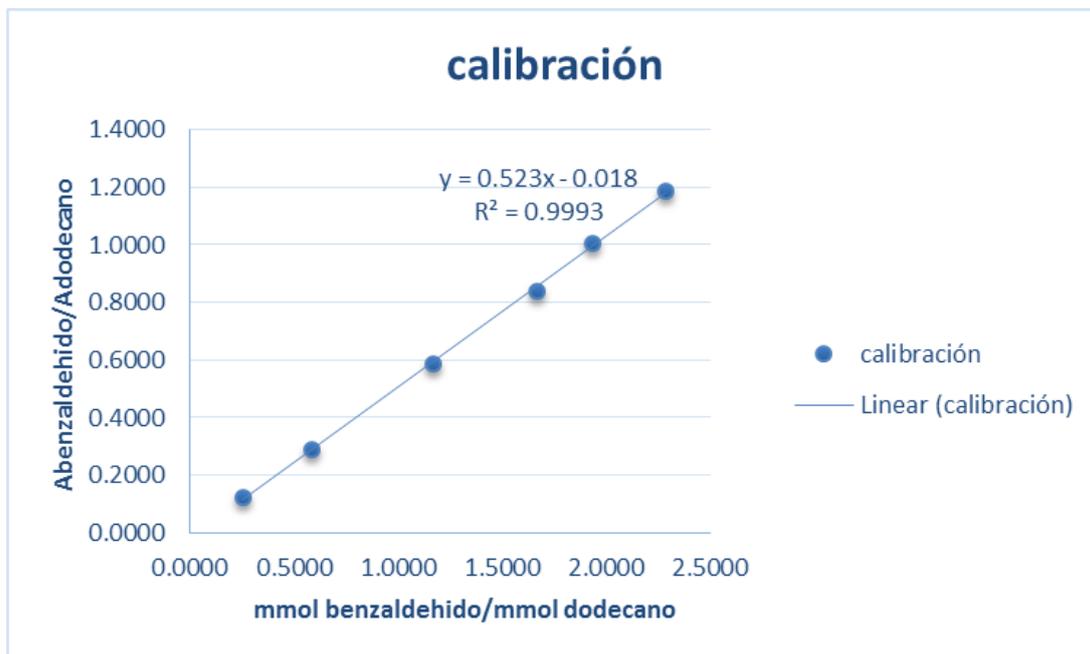
**Ilustración 14.** Esquema de la reacción de cianosililación.

Previo al estudio catalítico, el catalizador (12 mg) se activó a vacío durante 24 horas a 120 °C. A continuación, la mezcla que contiene benzaldehído (0.87mmol = 0.89 mL = 0.0925 gr), trimetilsilanocarbonitrilo (TMSCN, 0,3265mL=0.259 gr) y dodecano (patrón interno, 0,39 mmol = 0.0665 gr) se añadió al matraz con el catalizador. La reacción se mantuvo en agitación bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Una vez transcurrido el tiempo, se añadió 1 mL diclorometano, se tomó 20µL de esta mezcla y se diluyó de nuevo en 1 mL de diclorometano depositando este último volumen de reacción en un vial para su análisis en un cromatógrafo de gases. El catalizador se recuperó por filtración una vez concluida la reacción. También se llevaron a cabo pruebas para corroborar la heterogeneidad del catalizador.

La cuantificación del producto se ha llevado a cabo mediante el método de patrón interno. Para ello se preparan disoluciones de diferente concentración de benzaldehído empleando el mismo grado de dilución que en la reacción explicada anteriormente utilizando dodecano como patrón interno obteniendo la recta de calibrado expuesta en la **Ilustración 15**.

La conversión al producto de reacción se calculó cuantificando la cantidad de benzaldehído que queda sin reaccionar.



**Ilustración 15.** Recta de calibrado para el benzaldehído.

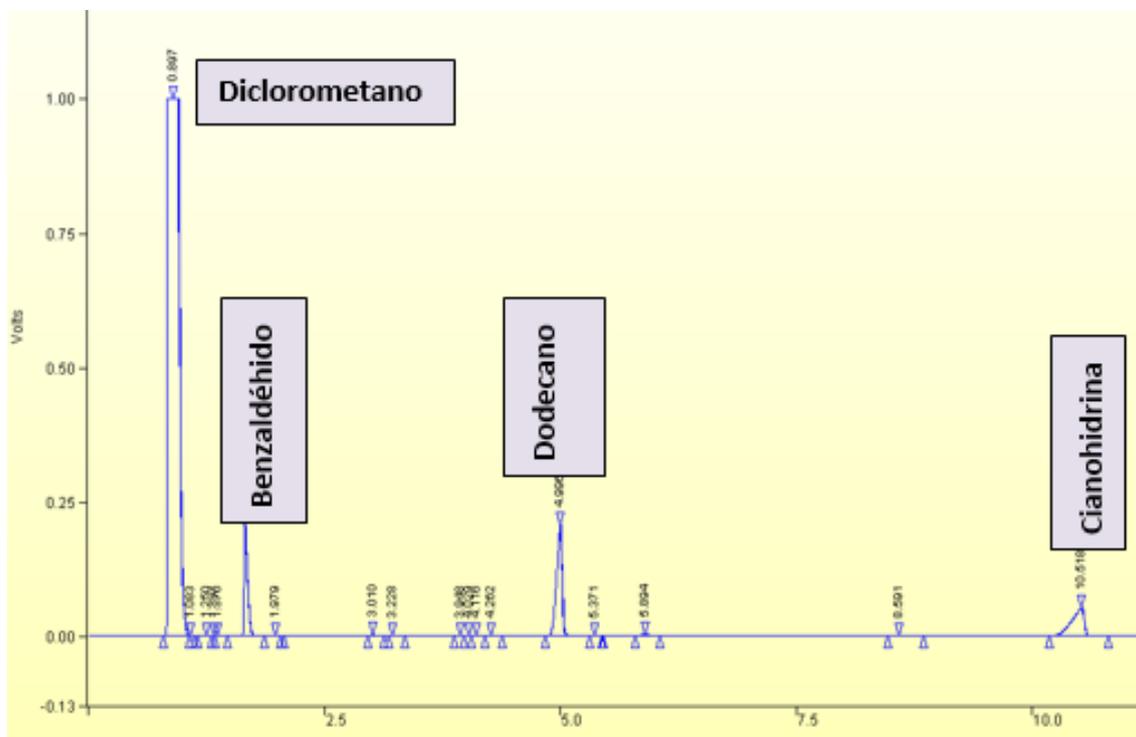
La identificación y la cuantificación han sido realizadas por cromatografía de gases. El cromatógrafo que se ha empleado para identificar cada uno de los reactivos, así como el producto formado, ha sido un equipo VARIAN CP- 3800 (columna capilar FactorFour VF-1MS de 15 m, 0.25 mm, 100% dimetilpolisiloxano).

Este equipo puede visualizarse en la **Ilustración 16** que se expone a continuación:



**Ilustración 16.** Cromatógrafo de gases VARIAN CP 3800

En la **Ilustración 17** se muestra, a modo de ejemplo, uno de los cromatogramas obtenidos donde se observan los componentes de reacción, así como el disolvente (diclorometano) y el patrón interno (dodecano) utilizados.



**Ilustración 17.** Cromatograma de gases de la reacción de cianosililación.

Se observa que el disolvente, diclorometano, aparece a un tiempo de retención de 0.89 min, el benzaldehído a 1.66 min, el dodecano (patrón interno) a 4.99 min y el producto de la reacción, cianohidrina, a 10.52 min.

El exceso enantiométrico (ee, %) ha sido calculado por cromatografía de gases con columna quiral mediante un cromatógrafo VARIAN 450-GC (columna Rtr-bDEXm).

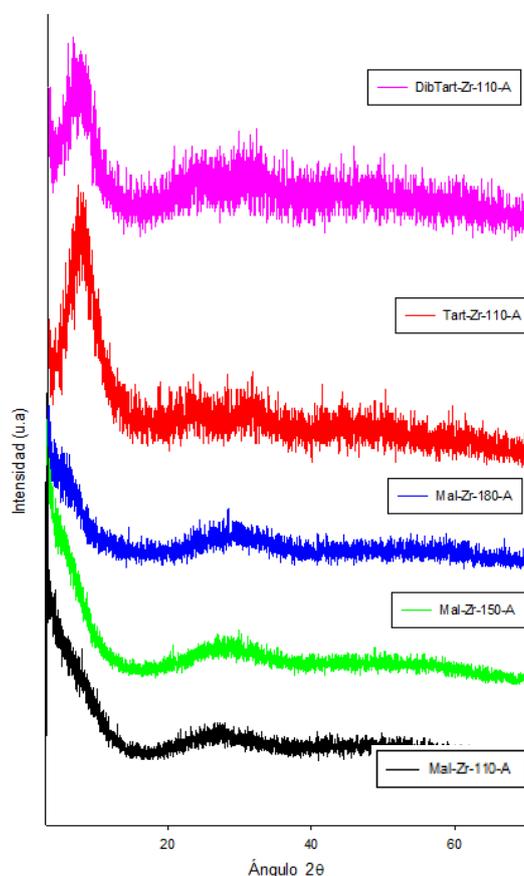
#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

##### 4.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos X

###### ➤ *Síntesis solvotermal.*

Los difractogramas de rayos X de los polímeros sintetizados en autoclave se muestran en la **Ilustración 18**. Los polímeros formados por ácido málico se sintetizaron a diferentes temperaturas (110, 150 y 180 °C) con el fin de comprobar si existía alguna relación entre cristalinidad y temperatura de síntesis. Como se puede observar en los difractogramas correspondientes a los tres materiales, no existen diferencias en cuanto a los picos de difracción, por lo que se concluye que estas estructuras no presentan cristalinidad y que ésta no depende de la temperatura de síntesis. En cuanto a los difractogramas de rayos-X de los polímeros sintetizados con ácido tartárico y ácido dibenzoiltartárico, se observa únicamente la presencia de un pico ancho a 8° (2 $\theta$ ) que también demuestra la ausencia de ordenamiento estructural en el material.

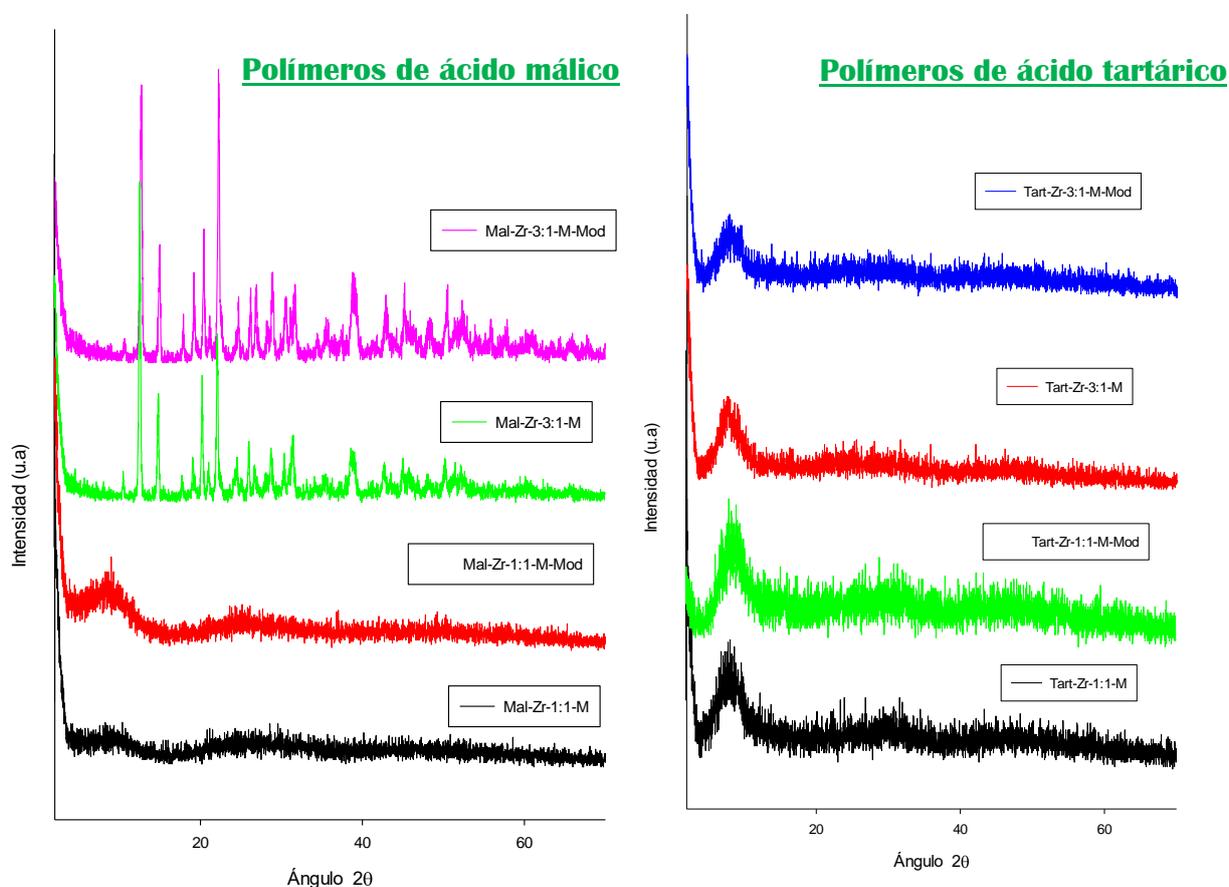
Se puede concluir que todos los materiales sintetizados por el método solvotermal presentan una estructura amorfa.

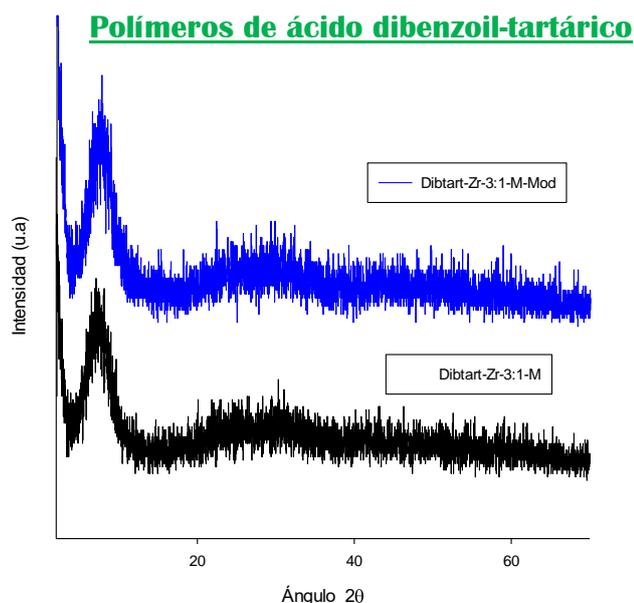


**Ilustración 18:** DRX de los polímeros de coordinación sintetizados en autoclave.

➤ *Síntesis en multirreactor.*

La síntesis llevada a cabo en el equipo multirreactor se realizó con el fin de mejorar la cristalinidad de los materiales en comparación con los sintetizados por vía solvotermal mediante la adición de un agente modulante (ácido fórmico). En principio se utilizó una estequiometría ligando-metal 3:1 para reproducir la metodología propuesta en bibliografía<sup>28</sup> en la que el MOF de Zr-fumarato incrementa su cristalinidad cuando se aumenta la cantidad de equivalentes de ácido fórmico añadidos en la síntesis. Observando los difractogramas en la **Ilustración 19** correspondientes a los polímeros con esta estequiometría se puede comprobar que solo el material constituido por el ligando ácido málico presenta cristalinidad con o sin modulador (el resto son amorfos), por lo que deducimos que la adición de este agente no es determinante para inducir cristalinidad. De la misma manera, se realizó la síntesis de estos sólidos en estequiometría ligando-metal 1:1 para tener las mismas condiciones de síntesis que en la autoclave y, así, poder comparar los dos procedimientos experimentales. Analizando estos difractogramas, se puede concluir que todos los materiales son amorfos y no hay ningún indicio de que el modulador pueda promover de alguna forma cristalinidad en la estructura del polímero.





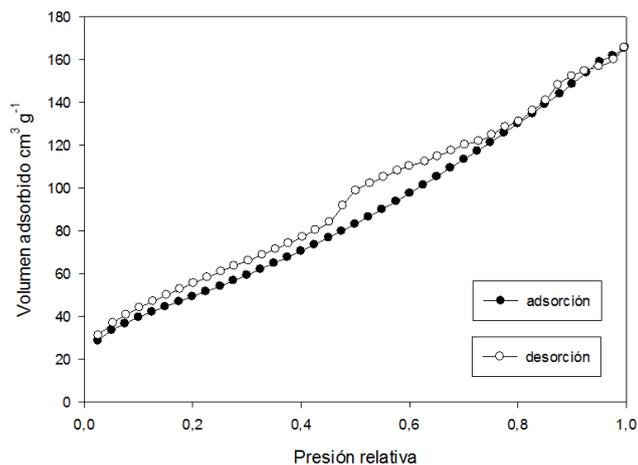
**Ilustración 19:** DRX de los polímeros de coordinación sintetizados en multirreactor.

#### 4.2 Caracterización textural: porosimetría de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

Identificar las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas mediante porosimetría para todos los polímeros de coordinación según la clasificación establecida por la IUPAC es complejo, ya que este tipo de sólidos están formados por estructuras muy flexibles que pueden ser modificadas cuando se lleva a cabo la adsorción de nitrógeno en el interior de los poros. Por lo que se observa en la **Ilustración 20**, se puede deducir que las isothermas presentan un perfil similar a la de tipo IV correspondientes a sólidos con mesoporos distribuidos prácticamente en todos los tamaños. A continuación, se expone un ejemplo de este tipo de isothermas del material que mayor superficie específica ha mostrado con 192 m<sup>2</sup>/g correspondiente al polímero Mal-Zr-110-A

#### POLIMERO Mal-Zr-110-A

*Superficie BET: 192 m<sup>2</sup>/g*  
*Volumen de poro: 0,26 cm<sup>3</sup>/g*



**Ilustración 20:** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del polímero Mal-Zr-110-A.

A continuación, en la **Tabla 4**, se exponen los datos de superficie específica, volumen de poro y radio de poro para todos los materiales sintetizados:

**Tabla 4.** Superficie específica, volumen y radio de poro de todos los materiales.

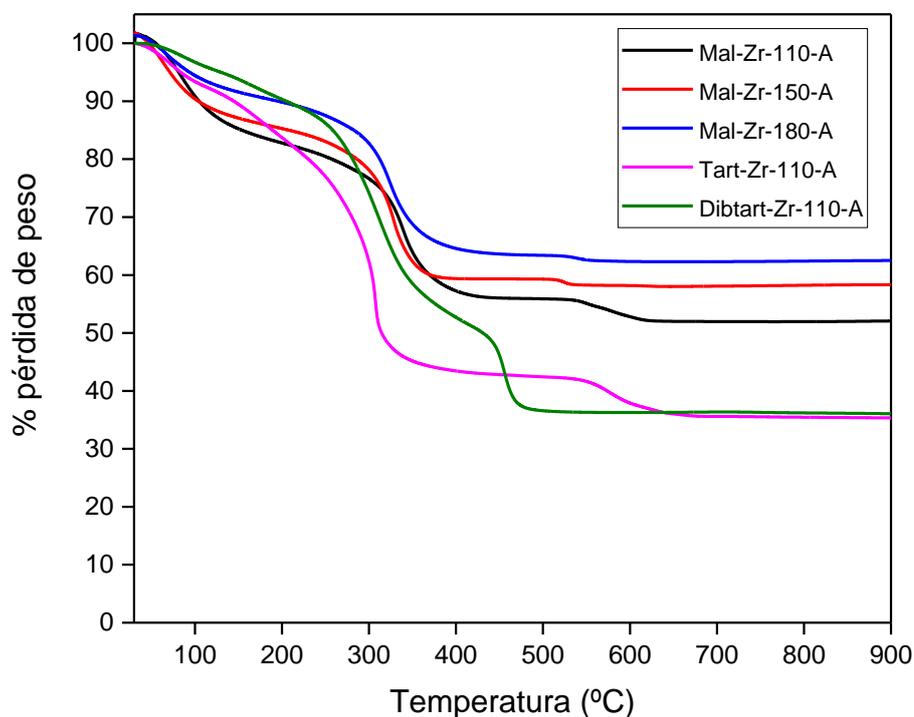
Polímero de coordinación	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cc/g)	Radio de poro (Å)
Mal-Zr-110-A	192	0.257	27
Mal-Zr-150-A	121	0.207	32
Mal-Zr-180-A	117	0.193	32
Tart-Zr-110-A	7	0.016	43
Dibtart-Zr-110-A	19	0.018	19
Mal-Zr-1:1-M	86	0.160	37
Mal-Zr-1:1-M-Mod	190	0.146	15
Mal-Zr-3:1-M	28	0.120	87
Mal-Zr-3:1-M-Mod	29	0.138	94
Tart-Zr-1:1-M	19	0.033	38
Tart-Zr-1:1-M-Mod	8	0.019	49
Tart-Zr-3:1-M	5	0.020	76
Tart-Zr-3:1-M-Mod	8	0.016	41
Dibtart-Zr-3:1-M	60	0.108	36
Dibtart-Zr-3:1-M-Mod	26	0.049	38

#### 4.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis termo-gravimétricos se realizaron con el objetivo de observar la estabilidad térmica de los polímeros de coordinación cuando son sometidos a un rango de temperatura entre 30 y 900°C en atmósfera oxidante. Esta técnica de caracterización se ha realizado a los sólidos sintetizados en autoclave, ya que el propósito era prever a qué temperatura podrían emplearse los materiales en una determinada reacción sin llegar a deteriorarse. Atendiendo a esto, en la **Ilustración 21** se pueden ver los termogramas correspondientes a dichos polímeros. Llevando a cabo un análisis detallado de esta representación, se puede decir que existen tres etapas de pérdida de peso común a los tres materiales:

- La primera pérdida de peso se encuentra en el rango de temperaturas entre 30-100 °C, el porcentaje de pérdida es menor del 10 % y se corresponde con la eliminación del agua adsorbida por el material y del disolvente que haya quedado retenido en los poros.
- La segunda etapa comprendida entre 200-400 °C y cuyo porcentaje de pérdida se encuentra entre el 20-30 %, se debe a la pérdida de los grupos funciones orgánicos presentes en los materiales y correspondientes a los ligandos orgánicos quirales coordinados al metal.
- La última etapa comprendida entre 400-600 °C y cuyo porcentaje de pérdida es aproximadamente un 10 %, se corresponde a la carbonización de los polímeros en atmósfera de oxígeno.

Por último, remarcar que a temperaturas superiores a 600 °C se alcanza una estabilidad debido a que, tras la carbonización de los materiales, lo único que queda es el óxido metálico, el cuál es estable a elevadas temperaturas.

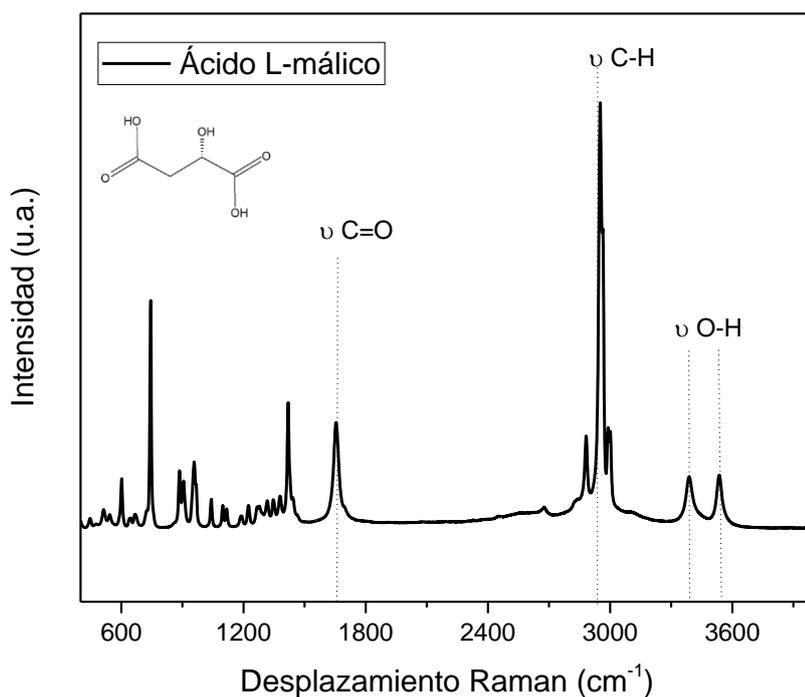


**Ilustración 21:** Termogramas de los polímeros de coordinación sintetizados en autoclave a 110 °C.

#### 4.4 Caracterización de los componentes presentes en los materiales:

##### Espectroscopía Raman

Esta técnica se aplicó para determinar la correcta coordinación de cada uno de los ligandos orgánicos al centro metálico de zirconio. En primer lugar, analizaremos todos los polímeros que contengan ácido málico como conector quiral. En la **Ilustración 22** se expone el espectro Raman del ácido L-málico y en la **Tabla 5** las bandas de vibración más características:



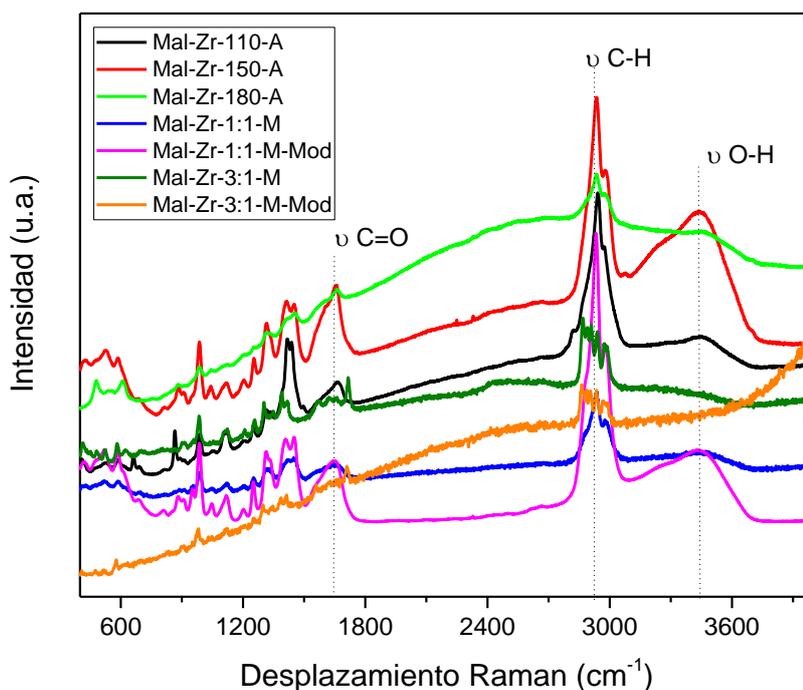
**Ilustración 22:** Espectro Raman del ácido L-málico.

**Tabla 5.** Asignación de bandas del espectro Raman del ácido L-málico.

Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3380, 3540	$\nu \text{ O-H}$
2949, 2991	$\nu \text{ C-H (sp}^3\text{)}$
1655	$\nu \text{ C=O}$

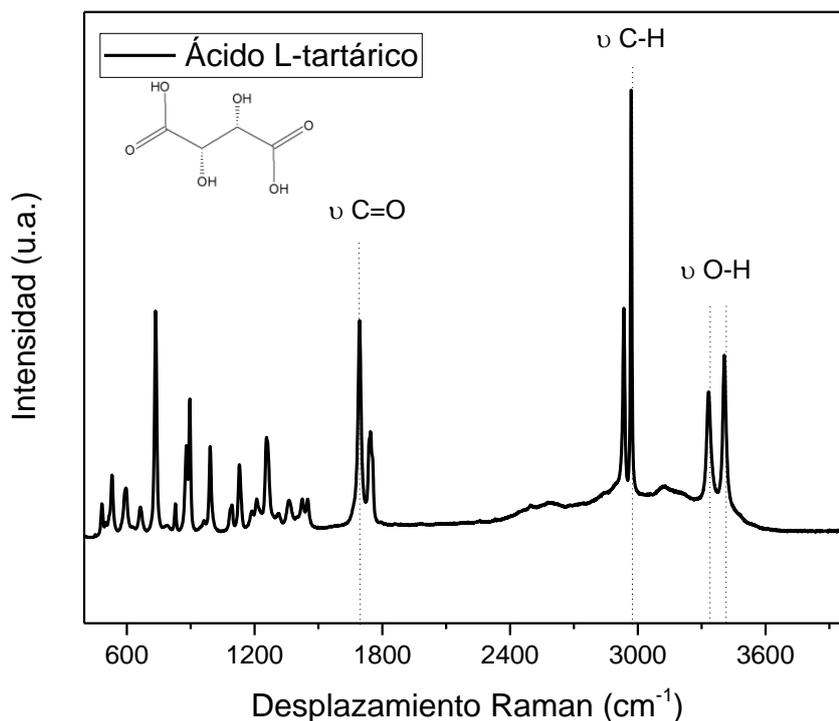
Observando el espectro podemos deducir que lo que nos va a permitir saber si el ligando ha coordinado adecuadamente con el centro metálico de zirconio será la presencia en los espectros de todos los materiales de la banda de tensión del C-H ( $sp^3$ ), característica de la parte hidrocarbonada del ácido málico.

A continuación, en la **Ilustración 23**, se exponen los espectros Raman de todos los polímeros de coordinación sintetizados con el ligando ácido L-málico para confirmar la presencia de la banda que hemos comentado anteriormente. Se puede apreciar una banda por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que demuestra la existencia de la parte hidrocarbonada coordinada en el material, atribuible a los carbonos  $sp^3$  del conector orgánico. Además se puede observar la desaparición de los picos correspondientes a la tensión O-H de los grupos carboxilo, lo que podría indicar su participación en la formación del polímero de coordinación.



**Ilustración 23:** Espectros Raman de los polímeros sintetizados con ácido L-málico.

Seguidamente, en la **Ilustración 24** se expone el espectro Raman del ácido L-tartárico y en la **Tabla 6** las bandas de vibración más características. La estructura de este ligando es prácticamente igual a la del ácido L-málico, solo difieren en la presencia de un grupo hidroxilo (O-H) adicional en el ácido L-tartárico; confiriéndole, de esta manera, dos centros quirales.



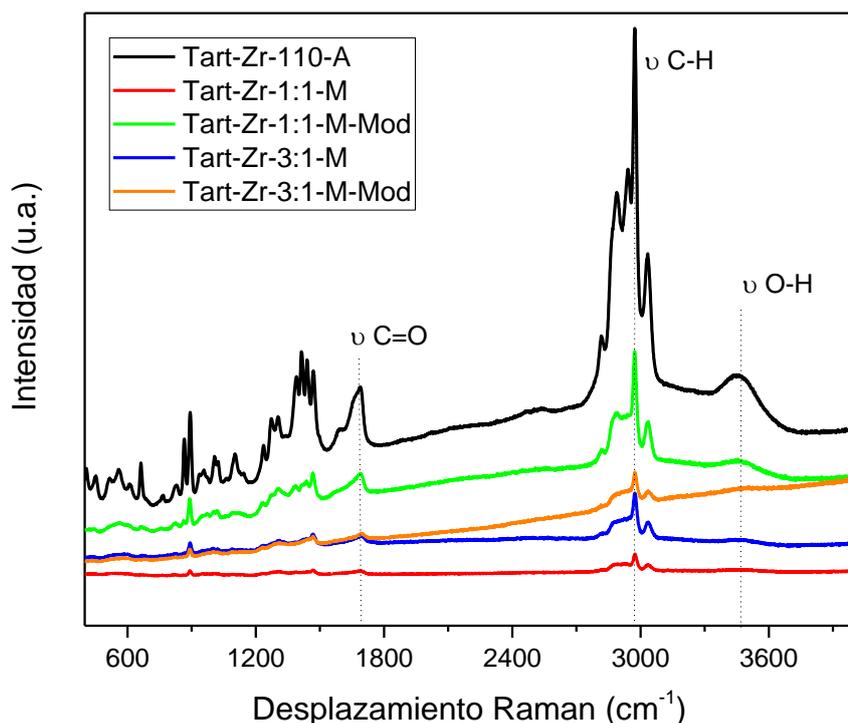
**Ilustración 24:** Espectro Raman del ácido L-tartárico.

**Tabla 6.** Asignación de bandas del espectro Raman del ácido L-tartárico.

Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3331, 3407	$\nu \text{ O-H}$
2932, 2974	$\nu \text{ C-H (sp}^3\text{)}$
1690	$\nu \text{ C=O}$

Al igual que en el caso del ácido L-málico, tomaremos como referencia la banda de tensión C-H correspondiente a los carbonos  $\text{sp}^3$  del ligando que nos indicará la presencia de parte hidrocarbonada alifática en el polímero, así como la modificación en las bandas de tensión de los grupos hidroxilos que indicarán la coordinación de estos con el metal formando el polímero objetivo.

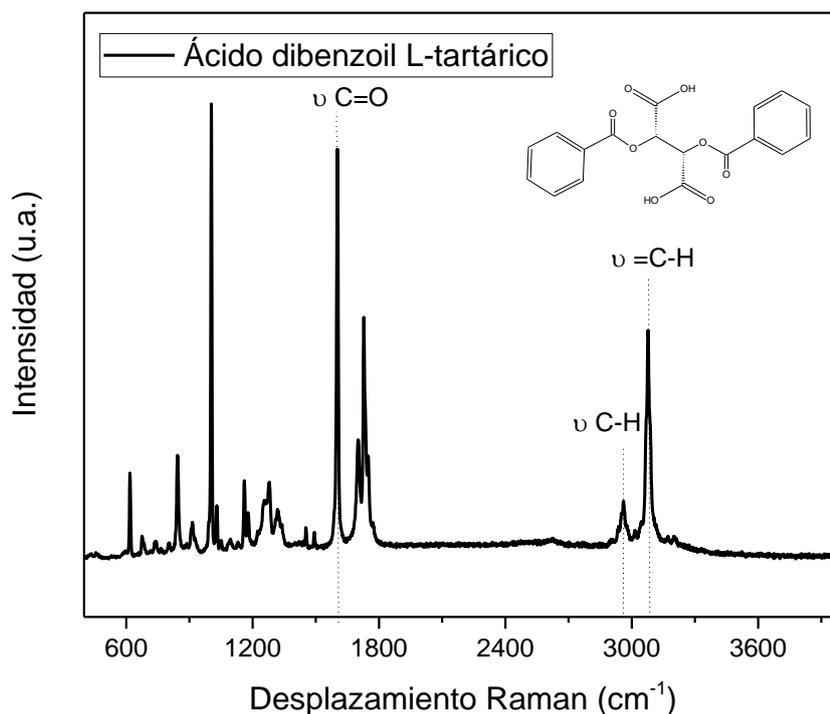
Teniendo esto cuenta, se exponen en la **Ilustración 25** los espectros Raman de todos los sólidos sintetizados con este ligando comprobando la aparición en todos ellos de la banda  $\nu$  C-H ( $sp^3$ ). Esto confirma la presencia del ligando en el polímero, y la desaparición de las señales correspondientes a la tensión de enlace O-H, lo que indica la coordinación del ligando al metal a través de este grupo funcional.



**Ilustración 25:** Espectro Raman de los polímeros sintetizados con ácido L-tartárico.

Por último, procedemos a analizar la coordinación del ligando ácido dibenzoil L-tartárico. En la **Ilustración 26** se expone su espectro Raman y en la **Tabla 7** se señalan las bandas de vibración más características de este compuesto.

Este conector orgánico es un derivado del ácido L-tartárico y, al igual que este, posee dos centros quirales, pero en lugar de tener dos grupos hidroxilos, tiene dos grupos ácidos carboxílicos aromáticos para formar estos dos estereocentros, por tanto, evitaríamos el problema que se tiene con el empleo del ácido tartárico, ya que no existiría la posibilidad de coordinar al metal por los grupos hidroxilos enlazados al carbono quiral.



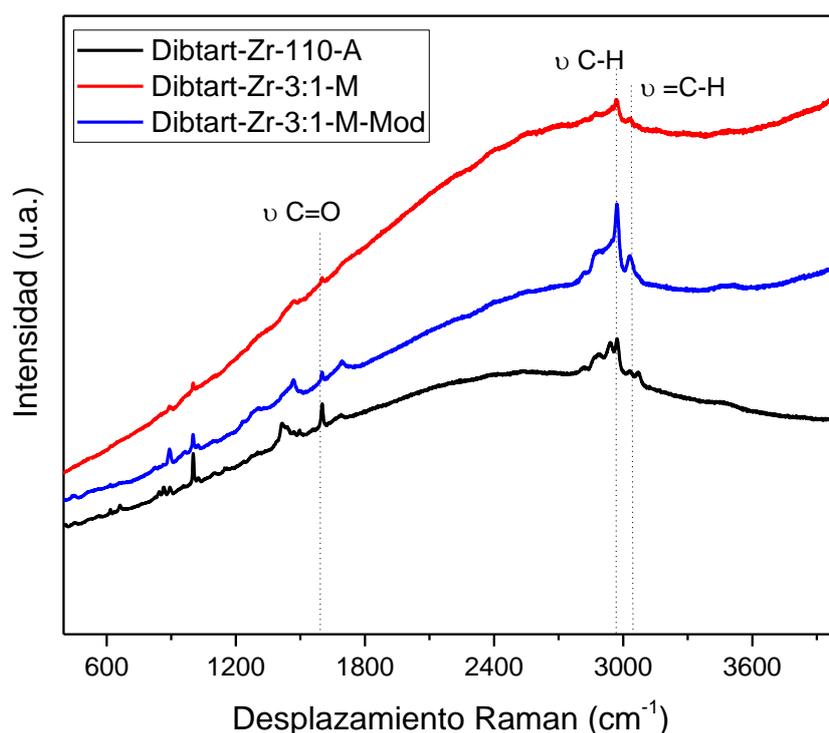
**Ilustración 26:** Espectro Raman del ácido dibenzoil L-tartárico.

**Tabla 7.** Asignación de bandas del espectro Raman del ácido dibenzoil L-tartárico.

Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3079	$\nu =\text{C-H}$
2960	$\nu \text{ C-H (sp}^3\text{)}$
1605	$\nu \text{ C=O}$

Analizando la representación y los datos expuestos en la tabla, se observa que, al igual que en el ácido L-tartárico, aparece el pico por debajo a 3000 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la parte hidrocarbonada del compuesto y justo por encima de los 3000 cm<sup>-1</sup>, en este caso, aparece una banda intensa de tensión =C-H que indica la presencia de los anillos aromáticos de esta molécula. Por tanto, estos serán los parámetros a analizar en los espectros Raman de los polímeros de coordinación sintetizados con este ligando orgánico.

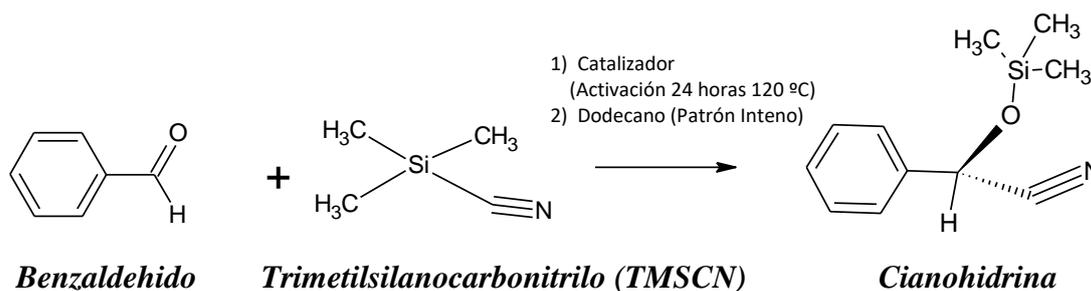
Atendiendo a la explicación anterior, vemos en la **Ilustración 27** todos los polímeros de coordinación sintetizados con este ligando orgánico. En todos ellos aparecen tanto la banda por debajo de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  que indica la parte hidrocarbonada de ligando como la banda que se encuentra por encima de este valor correspondiente a la parte aromática de la molécula, confirmando así la adecuada coordinación del conector quiral al centro metálico de zirconio.



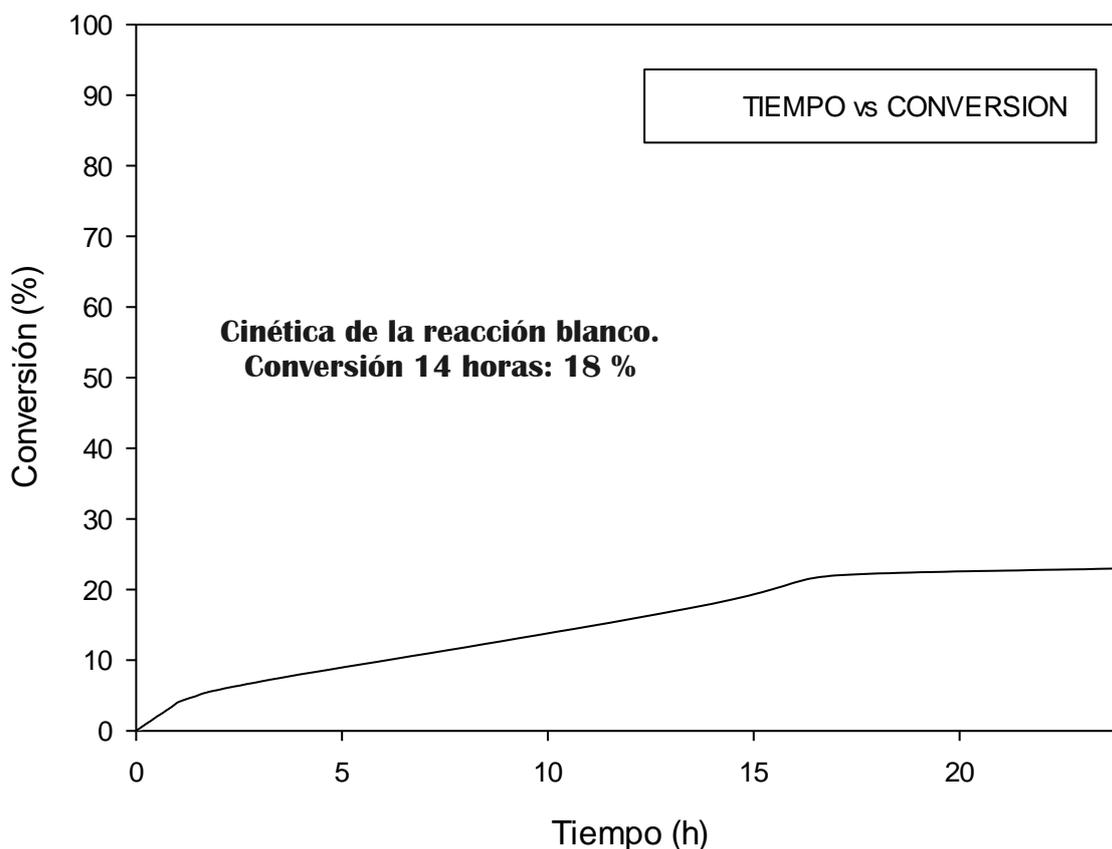
**Ilustración 27:** Espectro Raman de los polímeros sintetizados con ácido dibenzoil L-tartárico.

#### 4.5 Actividad catalítica

Se realizó el estudio de la actividad catalítica en la reacción de cianosililación de benzaldehído con trimetilsilanocarbonitrilo (TMSCN).



Inicialmente se realizó un estudio de la reacción blanco (sin catalizador) para optimizar todos los parámetros de esta reacción. Observando la cinética de reacción en la **Ilustración 28** y haciendo una revisión bibliográfica sobre la reacción de cianosililación de benzaldehído<sup>29</sup>, se eligió un tiempo de reacción de 14 horas. A ese tiempo se obtuvo un 18 % de conversión al producto (cianohidrina).



**Ilustración 28:** Cinética de la reacción blanco.

Posteriormente a este estudio, se evaluaron todos los polímeros de coordinación en dicha reacción. Se analizó la conversión al producto, así como el exceso enantiomérico mediante el cromatógrafo de gases con columna quirál (ciclodextrina).

El exceso enantiomérico se calculó mediante la fórmula:

$$\text{exceso enantiomérico (ee \%)} = \frac{\text{Ae1} - \text{Ae2}}{\text{Ae1} + \text{Ae2}} \times 100$$

Ae1 = Área correspondiente al enantiómero 1

Ae2 = Área correspondiente al enantiómero 2

En la **Tabla 8** se exponen todos los resultados obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados tanto en autoclave como en multirreactor:

**Tabla 8.** Resultados de conversión y ee para todos los polímeros de coordinación.

Polímero de coordinación	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Exceso enantiomérico (ee)
Mal-Zr-110-A	RT	14h	96	2.9
Mal-Zr-110-A	10	20h	95	5.1
Mal-Zr-110-A	-10	20h	55	5.8
Mal-Zr-150-A	RT	14h	95	2.7
Mal-Zr-180-A	RT	14h	94	1.7
Dibtart-Zr-110-A	RT	14h	67	< 1
Dibtart-Zr-110-A	-10	20h	26	2.7
Tart-Zr-110-A	RT	14h	17	1.2
Mal-Zr-3:1-M	RT	14h	39	< 1
Mal-Zr-3:1-M-Mod	RT	14h	26	2.4
Mal-Zr-1:1M-Mod	RT	14h	42	1.3
Dibtart-Zr-3:1-M	RT	14h	18	1.2
Dibtart-Zr-3:1-M-Mod	RT	14h	17	2.9
Tart-Zr-3:1-M	RT	14h	17	< 1
Tart-Zr-3:1-M-Mod	RT	14h	42	2.7
Tart-Zr-1:1-M-Mod	RT	14h	37	2.5

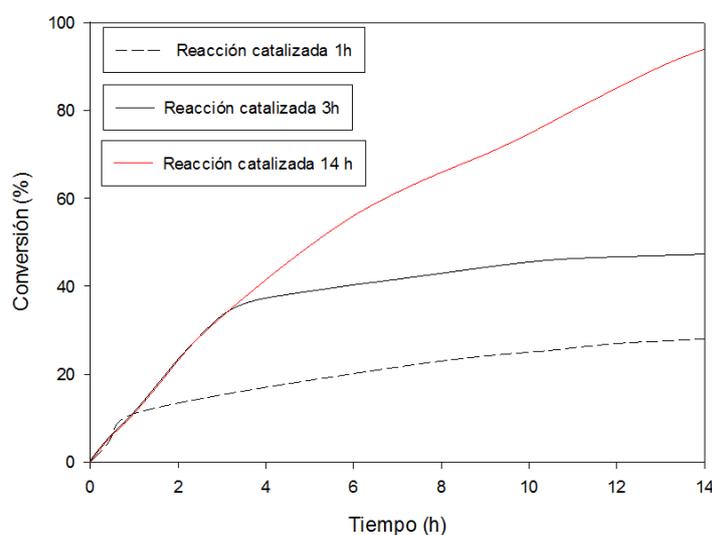
En primer lugar, se analizarán los resultados de los catalizadores sintetizados en autoclave. En cuanto a los polímeros Mal-Zr obtenidos a diferentes temperaturas, se obtienen buenos resultados de conversión, alcanzándose el 95 %. El material que mejor exceso enantiomérico mostró fue Mal.Zr-110-A (2.9), por este motivo, se trabajó con este sólido para mejorar el resultado de ee.

Se ha comprobado que la enantioselectividad se promueve con la disminución de la temperatura de reacción por debajo de 0°C. Como se recogen en bibliografía, se obtienen mejores resultados a temperaturas de reacción de -10 °C. Atendiendo a esto, se han llevado a cabo dos reacciones con este polímero a 10 y -10 °C. Como era de esperar, el mejor resultado ha sido a -10 °C de temperatura con un ee de aprox. 6 % . Este resultado está en el rango de los encontrados en bibliografía.<sup>30</sup> Los sólidos Tart-Zr-110-A y Dibtart-Zr-110-A muestran resultados peores a los materiales anteriormente comentados. El que contiene ácido tartárico no muestra actividad catalítica en la reacción ya que se obtiene la misma conversión que la reacción blanco.

En el caso del material Dibtart-Zr-110-A se obtiene una conversión del 67 % pero un ee nulo. Al obtenerse actividad en la reacción y pensando que el ácido dibenzoil tartárico, al ser una molécula de gran tamaño, puede promover impedimento estérico e inducir de alguna manera quiralidad en el polímero, se realizó la reacción a  $-10^{\circ}\text{C}$  obteniendo un ee de 3 %. Este resultado no mejoró el obtenido por el material inicial Mal-Zr-110-A.

A continuación se analizan los resultados catalíticos de los sólidos sintetizados en el multirreactor. Los polímeros que contienen ácido málico (Mal-Zr) muestran conversiones entre el 25-40 % y ee de 0-2 %, por lo que no mejoran los materiales sintetizados en autoclave. Los materiales coordinados con ácido dibenzoil tartárico no presentan actividad catalítica en la reacción, de igual forma que el polímero Tart-Zr-3:1-M. Los sólidos Tart-Zr-3:1-M-Mod y Tart-Zr-1:1-M-Mod muestran conversiones alrededor del 40 % pero ee de 2.5 %, por lo que no llevamos a cabo un estudio más detallado de estos materiales.

Por último, se evaluó la heterogeneidad del material que mejores resultados de conversión y enantioselectividad ha mostrado, el Mal-Zr-110-A. Se procedió a la puesta en marcha de dos reacciones con catalizador durante 1 y 3 horas. Transcurrido estos tiempos se separó el catalizador mediante un filtro de jeringa y se prosiguió la reacción hasta alcanzar las 14 horas. Las gráficas del seguimiento de las reacciones se muestran en la **Ilustración 29** y se comparan con la reacción catalizada durante 14 horas. Como se observa, una vez que se realiza el filtrado del catalizador, la reacción se paraliza y no prosigue, por lo que podemos afirmar que se está llevando en condiciones heterogéneas.<sup>31</sup>



**Ilustración 29:** Evaluación de la heterogeneidad del Mal-Zr-110-A.

Atendiendo a los resultados obtenidos con estos materiales, se podrían proponer las siguientes actuaciones para el futuro:

- Evaluar la actividad del catalizador tras varios ciclos de reacción.
- Extender los sustratos de la reacción a compuestos tales como derivados del benzaldehído y de la acetofenona. Las interacciones adicionales eléctricas y estéricas en el centro activo podrían incrementar la enantioselectividad del proceso.
- Ensayar otros tipos de reacciones que puedan ser catalizadas por ácidos de Lewis y sean susceptibles de producir diferentes isómeros ópticos.

## 5. CONCLUSIONES.

En este Trabajo Fin de Máster sobre polímeros de coordinación quirales se puede concluir que:

- Se han obtenido estructuras metal-orgánicas utilizando ácido L-tartárico, ácido L-málico y ácido dibenzoil-L-tartárico como ligandos orgánicos quirales y zirconio como nodo metálico.
- Casi todos los polímeros carecen de cristalinidad en sus estructuras, presentando un área superficial menor a  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , excepto los sólidos Mal-Zr-110-A y Mal-Zr-1:1-M-Mod, que presentan áreas superficiales superiores alrededor de  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .
- Se comprobó la estabilidad térmica de los materiales mediante análisis termogravimétrico, demostrando que pueden ser sometidos a elevadas temperaturas.
- La coordinación de los ligandos orgánicos al centro metálico se confirmó por espectroscopía Raman.
- El polímero de coordinación Mal-Zr-110-A mostró los mejores resultados de actividad catalítica y enantioselectividad en la reacción de cianosililación de benzaldehído.

## CONCLUSIONS

In this Master's final project about chiral coordination polymers we can conclude that:

- It has been obtained metal-organic structures by using L-tartaric acid, L-malic acid and dibenzoyl-L-tartaric acid as chiral organic ligands and zirconium as a metal node.
- Most polymers did not exhibit crystallinity in their structures, with a surface area smaller than  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , except for Mal-Zr-110-A and Mal-Zr-1:1-M-Mod solids which showed a higher surface areas (above  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).
- The thermal stability of the materials was checked by thermogravimetric analysis demonstrating their capability to withstand high temperatures.
- The organic ligands coordination to the metal center was confirmed by Raman spectroscopy.
- The Mal-Zr-110-A coordination polymer showed the best results of catalytic activity and enantioselectivity in the cyanosilylation reaction of benzaldehyde.

## 6. AGRADECIMIENTOS.

Ante todo, quisiera dar las gracias a mis directores, Dr. Francisco José Romero Salguero y Dra. M<sup>a</sup> Dolores Esquivel Merino, por dirigirme en la realización de este Trabajo Fin de Master; y por su tiempo, esfuerzo e implicación.

Asimismo, quisiera agradecer de manera especial a D. César Jiménez Sanchidrián (Catedrático de Universidad y director del grupo de investigación FQM-346) por compartir conmigo sus conocimientos relacionados con este TFM. Igualmente, extendiendo mi agradecimiento al resto de miembros del Departamento de Química Orgánica que de una u otra forma han contribuido en esta investigación.

A las ayudas concedidas por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica y los Fondos Feder.

Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (MECD) por la concesión de la Beca de Colaboración 2016-17 en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba y a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) por la concesión de la Beca para realización del Proyecto Fin de Máster en Catálisis dentro del Programa de Actividades para el Fomento de la Catálisis en la convocatoria 2017.

Agradecer a mi familia, sobre todo a mis padres, mi hermano y mi cuñada por el apoyo y ánimo recibido durante todo este año de trabajo. Por último, a mi Almudena por aguantarme diariamente, por la ayuda recibida en todos los aspectos y por su enorme cariño; gran parte de este trabajo, se lo debo a ella.

**7. BIBLIOGRAFÍA**

- (1) Zheng, L.; Whitfield, T.; Wang, X.; Jacobson, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (24), 4528–4531.
- (2) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494.
- (3) Mirolo, L.; Fromm, K. M.; Sague, J. L. *Macromol. Symp.* **2010**, 291–292, 75–83.
- (4) John C. Bailar. *Springer Sci.* **1969**.
- (5) Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.; Withersby, M. A.; Schro, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117–138.
- (6) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- (7) Teppei Yamada, Kazuya Otsubo, R. M. and H. K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 1, 1–15.
- (8) Containing, F.; Rectangular, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401–10402.
- (9) Kumar Biradha, A. R. and J. J. V. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (7), 2969–2970.
- (10) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2127–2157.
- (11) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 32–34.
- (12) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, No. 37, 191–214.
- (13) Janiak, C. *Dalt. Trans.* **2003**, 1, 2781–2804.
- (14) Hu, M.; Belik, A. A.; Imura, M.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 384–391.
- (15) Pullen, S.; Fei, H.; Orthaber, A.; Cohen, S. M.; Ott, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16997–17003.
- (16) Zhao, Q.; Luo, B.; Fan, H.; Feng, Y.; Liu, X.; Deng, Y.; Ma, X. *Mater. Lett.* **2017**.
- (17) Du, M.; Li, C.; Chen, M.; Ge, Z.; Wang, X.; Wang, L.; Liu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, No. 136, 10906–10909.
- (18) Chen, C.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293–322.

- (19) Xuanjun, Zhang, Wenjing, Wang, Zhangjun, Uvdal, Guannan, Wang, K. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *1*, 1–71.
- (20) Habib, H. A.; Hoffmann, A.; Janiak, C. *Dalt. Trans.* **2009**, *2*, 1742–1751.
- (21) Fujita, M.; Kwon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- (22) Evans, O. R.; Ngo, H. L.; Lin, W.; Hill, C.; Carolina, N.; June, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395–10396.
- (23) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- (24) Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Fedin, V. P.; Kim, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 916–920.
- (25) Rees, T. *J. Chem. Educ.* **1944**, *725*.
- (26) Tobe, Y. *Mendeleev Commun.* **2003**, *13* (3), 93–94.
- (27) Qui, J. **1962**, *1*, 1–21.
- (28) Wißmann, G.; Schaate, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- (29) Bhunia, A.; Dey, S.; Moreno, J. M.; Diaz, U.; Concepcion, P.; Van Hecke, K.; Janiak, C.; Van Der Voort, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (7), 1401–1404.
- (30) Evans, O. R.; Ngo, H. L.; Lin, W.; Hill, C.; Carolina, N.; June, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395–10396.
- (31) Xi, F.-G.; Yang, Y.; Liu, H.; Yao, H.-F.; Gao, E.-Q. *RSC Adv.* **2015**, *5* (97), 79216–79223.