

TESIS DOCTORAL

2020



**SÍNTESIS Y APLICACIONES
DE SISTEMAS CATALÍTICOS
INMOVILIZADOS SOBRE
POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS**

MARÍA CRISTINA MONTERDE SERRANO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

Director: Dr. Félix Sánchez Alonso

Codirectora: Dra. María Marta Iglesias Hernández

Programa de Doctorado en Ciencias

Madrid, Septiembre de 2020

**SÍNTESIS Y APLICACIONES
DE SISTEMAS CATALÍTICOS
INMOVILIZADOS SOBRE
POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS**

MARÍA CRISTINA MONTERDE SERRANO

Licenciada en Química

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Dirigida por:

Dr. Félix Sánchez Alonso
Profesor de Investigación
Dpto. Síntesis, Estructura y
Propiedades de Compuestos
Orgánicos
Instituto de Química Orgánica
General
CSIC

Dra. María Marta Iglesias
Hernández
Investigador Científico
Dpto. Nuevas Arquitecturas en
Química de Materiales
Instituto de Ciencia de Materiales
de Madrid
CSIC

Agradecimientos

Hace poco más de cinco años comenzaba una nueva experiencia que suscitaba dentro de mí una enorme curiosidad, el mundo de la investigación. Las palabras publicación, máster o tesis sonaban muy lejanas, pero después de todos estos años, con esfuerzo, dedicación y constancia, todo se consigue. No ha sido un camino fácil y no hubiese sido posible sin el apoyo y la ayuda de toda la gente que me ha rodeado no solo durante esta etapa sino a lo largo de toda mi vida. Todos ellos en algún momento han aportado algo que ha hecho que ahora mismo pueda estar donde estoy.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores por la confianza que han depositado en mí a lo largo de estos años para desarrollar esta tesis. A Félix Sánchez por haberme dado la oportunidad de trabajar y aprender de primera mano cómo se trabaja en un laboratorio de investigación. A Marta Iglesias por impulsarme a tomar esta decisión, por resolverme cualquier duda y por estar detrás de mí para terminar la escritura cuanto antes. Gracias, de verdad, por vuestro tiempo y porque gracias a vosotros he podido crecer profesional y personalmente.

Agradecer al Instituto de Química Orgánica General (IQOG) y al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) el haber podido desarrollar en ambos centros mi actividad científica, así como a la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) por haberme dado la oportunidad de matricularme en su programa de doctorado. También al Prof. Abderrazzak Douhal Aloui de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) por su colaboración en la publicación de algunos de los artículos científicos. A todas las personas que he tenido la suerte de conocer durante mi estancia en estos centros y en particular a: Ángela, Antonio, David, David (Toledo), Felipe, Lorena, Maruán, Mercedes, Miguel, Rodri, Sara, Sere y Virginia.

A mis chicas de la Universidad de Alcalá de Henares (UAH), Adri, Silvia y Raquel, gracias por tantos buenos momentos que hemos pasado juntas dentro y fuera de la facultad. A mis compañeros de Máster de la Universidad Jaume I (UJI), Ángel y David, por hacer tan amenas y divertidas las semanas en Castellón y Valencia. A las profesoras Mele y María Gracia del I.E.S Ponce de León en Utrera (Sevilla) por sus consejos y apoyo durante el curso académico de FP.

Gracias también a todos los miembros con los que he coincidido y que forman o han formado parte de mi actual grupo de investigación GSOLFA de la Universidad

Complutense de Madrid (UCM). Al Prof. Guillermo Orellana y a la Prof. Ana B. Descalzo por toda su ayuda, comprensión y facilidad para poder compaginar ambas cosas. En especial a David, JoseQ y Luis Cala por vuestra alegría y forma de ser que hace que las risas estén aseguradas cada día.

A mis amigos: a Carla y Lucía, por todos los viajes, risas y momentos que hemos pasado juntas; a Besteiro y Lidia, por ser tan buenos consejeros y por haber sido un gran apoyo para mí durante estos últimos años; a Urbina, por preocuparte por mí y por transmitirme siempre tu alegría.

A mis chicas del baloncesto, Albita, Ali, Andrea, Arancha, Blanky, Celia, Irene, Laurita, Maika, Noe, Peña y Yure, de Guada, y Miri y Sonso de Madrid, que han conseguido que durante muchos años este deporte haya sido una vía de escape donde desconectar y disfrutar siempre dentro y fuera de la cancha.

Agradecer de nuevo y con un cariño especial al Dr. Rodrigo Navarro y a la Dra. Serena Molina, dos grandes amigos con los que he tenido la suerte de pasar muy buenos ratos fuera del trabajo intentando escapar no siempre bajo una “lógica aplastante”. A Sere, por tus buenos consejos, por tu tranquilidad y amabilidad a la hora de darlos y por prestarte siempre a ayudarme con el papeleo. A Roodriiiii!!! Esto era el inicio de una duda, una pregunta, un te necesito urgente, jaja. Cualquier momento era bueno para que dejases lo que estabas haciendo y venir a ayudarme. No tengo palabras para describir lo que me has marcado primero en lo profesional y al poco tiempo de conocernos, también en lo personal. Desde el primer momento no dudaste en enseñarme y transmitirme todos tus conocimientos, has sido un pilar fundamental para mí en el laboratorio y por todo ello, parte de esta tesis ha sido posible gracias a ti. Nunca olvidaré ni tu “silenciosa” risa, ni tus bromas ni las apuestas para ver quien invitaba a desayunar. Como te he dicho tantas y tantas veces...llevas razón, no, eso no, mucho mejor, graaaaaciaaaaaasss!!!

Gracias a mi familia, en especial a mis padres y a mi hermano. Gracias a mis padres, por haberme educado en el camino de la responsabilidad, el respeto, la humildad y el trabajo y por haberme dado la libertad de escoger en cada momento lo quería hacer en la vida. A mis tías Justa y Paula y a mi prima Marta, por guiarme siempre en el camino de la lectura y el aprendizaje, por ser siempre tan positivas y por cuidarme en todo momento. A Beni y Victoria, por estar siempre pendientes y por preocuparse tanto por mí.

A mi padre, por su fortaleza, por demostrarme día a día, que pase lo que pase, hay que seguir adelante y que siempre hay que luchar por intentar mejorar. A mi madre, por cuidarme, por apoyarme en todas mis decisiones y por estar siempre a mi lado. Siento que no puedas estar aquí para ver lo que he conseguido pero estoy segura de que si fuese así estarías tan orgullosa de mí como lo estoy yo de ti.

A Gonzalo, por ser el que más aguanta mis malos y buenos momentos, el que siempre me hace reír, el que no para de acompañar la palabra tesis con la de hipótesis y el que me ha apoyado día tras día para que este trabajo haya salido adelante. Gracias por todo, por ser como eres y lo más importante, gracias por hacerme feliz.

Índice

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Química verde.....	4
1.2. Catálisis.....	5
1.2.1. Tipos de catálisis	6
1.2.2. Tipos de catalizadores	8
1.3. Materiales porosos	10
1.3.1. Materiales inorgánicos porosos	13
1.3.2. Materiales híbridos inorgánicos-orgánicos porosos	15
1.3.3. Materiales orgánicos porosos	16
1.4. Bibliografía	22
Capítulo 2: Objetivos	33
2.1. Objetivos generales.....	35
2.2. Objetivos específicos	35
Capítulo 3: Fotocatalizadores solubles e inmovilizados sobre POPs basados en ligandos fenantrenoimidazol. Aplicación en fotocatalisis	37
3.1. Introducción	39
3.2. Resultados y discusión.....	41
3.2.1. Fotocatalizadores solubles.....	41
3.2.1.1. Síntesis de ligandos fenantrenoimidazol (FIMs)	41
3.2.1.2. Síntesis de complejos Ru-fenantrenoimidazol (FIMs-[Ru]).....	42
3.2.1.3. Estudio de la actividad catalítica.....	46
3.2.2. Fotocatalizadores sólidos vía Suzuki-Miyaura.....	48
3.2.2.1. Preparación de polímeros orgánicos porosos por acoplamiento Suzuki-Miyaura (POPs-Su)	48
3.2.2.2. Comportamiento fotocatalítico de los nuevos POPs-Su	52

3.2.3.	Fotocatalizadores sólidos vía Sonogashira-Hagihara.....	53
3.2.3.1.	Preparación de polímeros orgánicos porosos por acoplamiento Sonogashira-Hagihara (POPs-So).....	54
3.2.3.2.	Caracterización de los POPs-So	56
3.2.3.3.	Evaluación de la actividad fotocatalítica de los POPs-So en la reacción aza-Henry	62
3.3.	Parte Experimental	64
3.3.1.	Síntesis y caracterización de catalizadores solubles	64
3.3.2.	Síntesis y caracterización de POPs-Su	67
3.3.3.	Síntesis y caracterización de POPs-So	68
3.4.	Bibliografía.....	74
Capítulo 4: Catalizadores quirales solubles e inmovilizados sobre POPs basados en BINOLES. Aplicaciones en catálisis asimétrica		81
4.1.	Introducción.....	83
4.2.	Resultados y discusión.....	84
4.2.1.	Síntesis y caracterización de polímeros orgánicos porosos con adamantil- BINOL como unidad estructural (POPs-Ad-BINOL)	84
4.2.2.	Aplicación catalítica de POP-Su-2Ad-BINOL	87
4.2.2.1.	Adición de dietilcinc a benzaldehído.....	87
4.2.3.	Síntesis y caracterización de los catalizadores solubles y heterogeneizados basados en ligandos BINOL-ácido fosfórico (BINOLES-P).....	89
4.2.4.	Aplicaciones catalíticas de los BINOLES-P	92
4.2.4.1.	Ciclación de antranilamida con benzaldehídos	92
4.2.4.2.	Transferencia de hidrógeno	94
4.2.5.	Síntesis y caracterización de complejos metálicos BINOLES-Rh.....	95
4.2.6.	Aplicación catalítica de los BINOLES-Rh.....	97
4.2.6.1.	Ciclopropanación de estireno	98

4.3. Parte Experimental.....	99
4.3.1. Síntesis y caracterización de POPs-Su-BINOL.....	99
4.3.2. Síntesis y caracterización de BINOLES-P solubles y heterogeneizado	100
4.3.3. Síntesis y caracterización de BINOLES-Rh solubles y heterogeneizado....	102
4.4. Bibliografía	105
Capítulo 5: Conclusiones	115
Contribución Científica.....	121
Anexo	125

Lista de Abreviaturas

API: *Atmospheric pressure ionization*-ionización a presión atmosférica

ATR: *Attenuated Total Reflection*-reflexión total atenuada

BET: *Brunauer-Emmett-Teller*

BINOL: 1,1'-binaftilo-2,2'-diol

bpy: 2,2'-bipiridina

CG: Cromatografía de gases

CMPs: *Conjugated Microporous Polymers*-polímeros microporosos conjugados

CNAcOMe: Cianoacetato de metilo

COFs: *Covalent Organic Frameworks*-redes orgánicas covalentes

CP-MAS: *Cross-Polarization Magic Angle Spinning*-polarización cruzada con ángulo de giro mágico

CTFs: *Covalent Triazine Frameworks*-redes covalentes de triazina

CV: Ciclovoltamperometría

DBU: 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno

DCE: Dicloroetano

DEE: Dietiléter

DFT: *Density Functional Theory*-teoría funcional de la densidad

DIPA: Diisopropilamina

EI: *Electron impact*-impacto electrónico

ESI: *Electrospray ionization*-ionización por electrospray

FIM: 2-(1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol-2-il)fenol

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*-espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

HBs: Hidroxibenzaldehídos

HCPs: *Hyper-Cross-Linked Polymers*-polímeros hiper-reticulados

HRMS: *High Resolution Mass Spectrometry*-espectrometría de masas de alta resolución

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*-espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

MALDI/TOF: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization / Time-Of-Flight*-desorción/ionización láser asistida por matriz / tiempo de vuelo

MDM: Malonato de dimetilo

MLCT: *Metal-to-ligand charge-transfer*-transferencia de carga del metal al ligando

MOFs: *Metal Organic Frameworks*-redes metal orgánicas

MS: *Mass Spectrometry*-espectrometría de masas

PAFs: *Porous Aromatic Frameworks*-redes aromáticas porosas

pf.: Punto de fusión

PIMs: *Polymers of Intrinsic Microporosity*-polímeros de microporosidad intrínseca

POPs: *Porous Organic Polymers*-polímeros orgánicos porosos

RMN: Resonancia magnética nuclear

Rto.: Rendimiento

SBA: *Santa Barbara Amorphous*-mesoporoso de Santa Bárbara

SEM: *Scanning Electron Microscope*-microscopía electrónica de barrido

TBAPF₆: *Tetrabutylammonium hexafluorophosphate*-hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

TEOS: *Tetraethyl orthosilicate*-tetraetil ortosilicato

TFMS: Ácido trifluorometanosulfónico

TGA: *Thermal Gravimetric Analysis*-análisis termogravimétrico

TLC: *Thin layer chromatography*-cromatografía en capa fina

TMSA: Trimetilsililacetileno

TMSCN: Cianuro de trimetilsililo

TOF: *Turnover Frequency*

TON: *Turnover Number*

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

Lista de Esquemas, Figuras y Tablas

Lista de Esquemas

Esquema 3.1. Síntesis de ligandos fenantrenoimidazol (FIMs) a partir de sus precursores hidroxibenzaldehído (HBs).	41
Esquema 3.2. Síntesis de complejos metálicos (FIMs-[Ru]) basados en los ligandos fenantrenoimidazol (FIMs).	42
Esquema 3.3. Síntesis de polímeros orgánicos porosos mediante acoplamiento Suzuki-Miyaura (POPs-Su).	49
Esquema 3.4. Síntesis de polímeros orgánicos porosos vía Sonogashira-Hagihara (POPs-So).	55
Esquema 3.5. Hidrólisis de los polímeros de dioxolano a los derivados de dicetona (POPs-So-O2H).	56
Esquema 3.6. Síntesis de polímeros derivados de fenantrenoimidazol (POPs-So-FIM-2F).	56
Esquema 4.1. Síntesis de POP-Su-2Ad-BINOL	85
Esquema 4.2. Síntesis general de BINOLES-P	90
Esquema 4.3. Síntesis general de BINOLES-Rh	96
Esquema A.1. Síntesis de hidroxibenzaldehídos (HBs).	A8
Esquema A.2. Síntesis del ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (3.3).	A9
Esquema A.3. Síntesis de 1,3,5-tris(4-etinilfenil)benceno (CoM1).	A11
Esquema A.4. Síntesis de tetrakis(4-etinilfenil)metano (CoM2).	A12
Esquema A.5. Síntesis de 1,3,5-trietinil-2,4,6-trifluorobenceno (CoM3).	A13
Esquema A.6. Síntesis de 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (3.4).	A15
Esquema A.7. Síntesis de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.5).	A17
Esquema A.8. Síntesis de 2-fenil-3,4-dihidroisoquinolin-1(2 <i>H</i>)-ona (3.7).	A19
Esquema A.9. Mecanismo propuesto para la reacción aza-Henry con POPs-Su	A21
Esquema A.10. Acoplamiento fotocatalítico C-C de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (1 eq.) con varios nucleófilos (1 mL) utilizando POP-So2-FIM-2F como fotocatalizador (1% mol), aire, temperatura ambiente y luz LED azul. Conversión. Rendimiento. 2,5 eq. de TMSCN en 2,5 mL de ACN.	A21
Esquema A.11. Síntesis general de BINOLES	A28
Esquema A.12. Síntesis de derivados halogenados de BINOL	A32

Esquema A.13. Síntesis de modelos solubles.	A33
Esquema A.14. Síntesis de 2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato de metilo.	A40
Esquema A.15. Formación de los catalizadores quirales BINOL-[Ti].	A42

Lista de Figuras

Figura 1.1. Número de publicaciones hasta el año 2019 registradas en Scopus con los términos: a) “ <i>homogeneous catalysis</i> ” y “ <i>heterogeneous catalysis</i> ”; b) “ <i>porous organic materials</i> ”	4
Figura 1.2. Evolución histórica de materiales porosos.	11
Figura 1.3. Clasificación IUPAC de los poros: a) en función de su tamaño; b) en función de su disposición (a: cerrado; b, c, d, e, f y g: abiertos).	12
Figura 1.4. Clasificación de los materiales porosos que se van a desarrollar.	12
Figura 1.5. Esquema general de la síntesis de algunos tipos de zeolitas.	13
Figura 1.6. Esquema general de síntesis de un material de sílice mesoporosa.	14
Figura 1.7. Esquema general de síntesis del MOF-5.	16
Figura 1.8. Tipos de redes de polímeros orgánicos porosos y su formación de enlace.	17
Figura 1.9. Síntesis de HCPs mediante alquilación de Friedel-Crafts.	17
Figura 1.10. Esquema de síntesis de PIMs.	18
Figura 1.11. Síntesis de CMPs por acoplamiento carbono-carbono de tipo Sonogashira-Hagihara.	19
Figura 1.12. Síntesis de CTFs en condiciones ionotérmicas.	20
Figura 1.13. Formación de PAFs mediante reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Suzuki-Miyaura.	20
Figura 1.14. Estructura ordenada de un COF.	21
Figura 3.1. Espectros normalizados de FTIR: a) FIMs ; b) Ru(bpy) ₂ Cl ₂ y FIMs-[Ru]	43
Figura 3.2. Espectros de ¹ H RMN: a) FIMs ; b) Ru(bpy) ₂ Cl ₂ y FIMs-[Ru]	44
Figura 3.3. Comparativa entre los espectros de RMN de FIM-2F y FIM-2F-[Ru] : a) ¹³ C; b) ¹⁹ F.	44
Figura 3.4. Espectros normalizados de absorción: a) FIMs ; b) Ru(bpy) ₂ Cl ₂ y FIMs-[Ru]	45
Figura 3.5. Espectros normalizados de emisión: a) FIMs ; b) Ru(bpy) ₂ Cl ₂ y FIMs-[Ru]	45
Figura 3.6. Voltamperogramas: a) FIMs ; b) Ru(bpy) ₂ Cl ₂ y FIMs-[Ru]	46

Figura 3.7. a) Espectro de ^{13}C RMN en estado sólido para POP-Su-FIM-2F-[Ru] ; b) Espectros normalizados de ATR-FTIR para los POPs-Su	50
Figura 3.8. a) Espectros de absorción y emisión para los POPs-Su ; b) Comparativa entre FIMs y POPs-Su-FIM	51
Figura 3.9. POP-Su-FIM-2F : a) Termograma; b) Imagen de SEM.....	51
Figura 3.10. a) Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de POPs-Su a 77 K; b) Distribución del tamaño de poro por métodos N_2 -DFT de POPs-Su	52
Figura 3.11. Espectros normalizados de IR: a) ATR-FTIR POPs-So1 ; b) ATR-FTIR POPs-So2 ; c) ATR-FTIR POPs-So3 ; d) FTIR POPs-So-FIMs-2F	57
Figura 3.12. Espectros de RMN ^{13}C -CP-MAS: a) POPs-So1 ; b) POPs-So2	58
Figura 3.13. Espectros de absorción UV-Vis para POPs-So : a) en estado sólido; b) en una dispersión con acetonitrilo.....	59
Figura 3.14. Espectros de emisión de fluorescencia en una suspensión de acetonitrilo: a) $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$; b) $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$	59
Figura 3.15. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 para los nuevos POPs-So2	61
Figura 3.16. Imágenes de SEM para: a) POP-So1-FIM-2F ; b) POP-So2-FIM-2F ; c) POP-So3-FIM-2F	62
Figura 3.17. a) Cinética para la reacción aza-Henry fotocatalizada por POPs-So ; b) Reciclado de POP-So2-FIM-2F	64
Figura 4.1. Propiedades porosas para POPs-Su-BINOL : a) Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N_2 -DFT.	87
Figura 4.2. Comparativa de 2Ad-BINOL vs 2Ad-BINOL-P en CDCl_3 : a) ^1H RMN; b) ^{13}C RMN.....	90
Figura 4.3. Propiedades porosas para POPs-Su-BINOL : a) Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N_2 -DFT.	92
Figura 4.4. Comparativa de 2Ad-BINOL-P (CDCl_3) vs 2Ad-BINOL-Rh (Acetona): a) ^1H RMN; b) ^{13}C RMN y c) ^{31}P RMN.	97
Figura A.1. Síntesis del modelo soluble 2,7-difenil-9,10-fenantrenoquinona (3.8).....	A16
Figura A.2. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano: a) FIMs-[Ru] ; b) POPs-Su	A19

Figura A.3. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano: a) diferente cantidad de fotocatalizador; b) diferentes condiciones de reacción, aeróbicas o anaerobias.	A20
Figura A.4. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y diferentes nitroalcanos con distintos fotocatalizadores: a) FIM-0F-[Ru] ; b) FIM-1F-[Ru] ; c) FIM-2F-[Ru] . d) Reciclabilidad de POP-Su-FIM-2F para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano.....	A20
Figura A.5. Espectros de ¹³ C-CP-MAS para POPs-So3	A22
Figura A.6. Reflectancia difusa UV-Vis de estado sólido (UV-DRS) para POPs-So	A23
Figura A.7. Gráficas de Tauc de la función Kubelka-Munk para: a) POP-So1-O2H ; b) POP-So1-FIM-2F ; c) POP-So2-O2H ; d) POP-So2-FIM-2F	A24
Figura A.8. Voltametría cíclica de polímeros de imidazol depositados en platino (electrolito: acetonitrilo / 0,1M TBAPF ₆), Pt como electrodo de trabajo (la velocidad de exploración fue de 50 mVs ⁻¹): a) POP-So1-FIM-2F ; b) POP-So2-FIM-2F	A24
Figura A.9. Termogramas para los POPs-So1	A25
Figura A.10. Termogramas para los POPs-So2	A25
Figura A.11. Termogramas para los POPs-So3	A26
Figura A.12. Distribución de poro por el método N ₂ -DFT para los POPs-So	A26
Figura A.13. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno: a) POPs-So1 ; b) POPs-So3	A27
Figura A.14. POP-So2-FIM-2F después de la reacción aza-Henry: a) Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N ₂ -DFT.....	A27
Figura A.15. a) Espectro FTIR para POPs-Su-2Ad ; b) Espectro de ¹³ C RMN para POP-Su-2Ad-BINOL	A43
Figura A.16. Espectros de CP-MAS para POP-Su-2Ad-BINOL-P : a) ¹³ C; b) ³¹ P.	A43
Figura A.17. Espectros de CP-MAS para POP-Su-2Ad-BINOL-Rh : a) ¹³ C; b) ³¹ P.....	A43
Figura A.18. a), b) y c) Termogramas para los POPs-Su-2Ad-BINOLES ; d) SEM para POP-Su-2Ad-BINOL	A44

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Enumeración de Los Doce Principios de la Química Verde.....	5
Tabla 1.2. Diferencias entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea.....	7

Tabla 3.1. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores solubles para distintos nitroalcanos.	47
Tabla 3.2. Experimentos control.....	48
Tabla 3.3. Estudio de las propiedades porosas de los POPs-Su	52
Tabla 3.4. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores heterogeneizados para nitrometano.	53
Tabla 3.5. Propiedades porosas de los POPs-So	61
Tabla 3.6. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores heterogeneizados para nitrometano.	62
Tabla 4.1. Áreas específicas y propiedades porosas para POPs-Su-BINOL	86
Tabla 4.2. Etilación asimétrica de benzaldehído catalizado por 2Ad-BINOL-[Ti]	88
Tabla 4.3. Áreas específicas y propiedades porosas para POPs-Su-BINOL	91
Tabla 4.4. Ciclación de antranilamida con benzaldehídos.	93
Tabla 4.5. Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por BINOLES-P	95
Tabla 4.6. Ciclopropanación de estireno catalizada por BINOLES-Rh	99
Tabla A.1. Datos espectroscópicos para los ligandos libres FIMs y complejos metálicos FIMs-[Ru]	A22
Tabla A.2. Potenciales redox de oxidación para los ligandos libres FIMs y complejos metálicos FIMs-[Ru]	A23
Tabla A.3. Reciclado de POP-Su-2Ad-BINOL-P en la reacción de ciclación de antranilamida con benzaldehídos.....	A42

Capítulo 1

Introducción

De la misma forma que ha ido evolucionando la sociedad o la industria a lo largo de la vida también lo ha hecho la química. Siempre ha estado presente y lo seguirá estando, pero ¿en qué forma? El aumento de la actividad industrial contribuye al aumento en nuestra calidad de vida y a la economía mundial pero sin olvidarnos del impacto ambiental que causa en nuestro planeta. La química es una ciencia que está en continuo desarrollo y tan presente en la sociedad actual que debe ser segura, sostenible y respetuosa con el medio ambiente. Como consecuencia de ello, surge el término “química verde” presentado por primera vez por Cathcart en 1990 y cuya filosofía adoptada en la actualidad fue abordada como tal por Anastas y Williamson en 1996.¹ La evolución y el interés en este campo puede analizarse mediante el número de documentos científicos que se han ido publicando desde 1990 con una única publicación hasta 2019, año en el que se alcanzan 2367 publicaciones bajo la búsqueda “*green chemistry*” en Scopus. En los últimos 50 años a través de la ONU se han ido realizando una serie de eventos en los cuales se presentan iniciativas que trabajan a favor de la química verde, sostenible, limpia y ecológicamente correcta.

Una de las herramientas para hacer los procesos químicos más “verdes” tanto a nivel industrial como a escala de laboratorio es el empleo de catalizadores. Se calcula que en la actualidad aproximadamente el 90% de los procesos químicos implican procesos catalíticos. Es por ello que cobra cada vez más importancia la investigación de nuevos diseños y materiales que aumenten su eficacia y minimicen su huella en el medioambiente. Prueba de ello son las más de 670000 entradas que podemos encontrar en Scopus cuando buscamos la palabra “*catalyst*”. Procesos catalíticos como la fotocatalisis (aprovecha la luz del Sol para acelerar las reacciones) y la catálisis asimétrica (conduce a la formación del producto deseado minimizando la formación de subproductos) ayudan y favorecen los intereses de alcanzar una química más sostenible. El empleo de fotocatalizadores y organocatalizadores para llevar a cabo estos dos tipos de catálisis se ha visto incrementado a lo largo de los últimos 20 años. Por otra parte, cada vez más, los procesos catalíticos están encaminados a utilizar catalizadores sólidos en lugar de catalizadores solubles. Esto hace que se incrementen los procesos de catálisis heterogénea frente a la catálisis homogénea (**Figura 1.1a**).

El avance de la ciencia de materiales ha propiciado la preparación de nuevos materiales aptos para ser utilizados como catalizadores sólidos en catálisis heterogénea.

Algunos de estos sólidos poseen actividad catalítica a través de los átomos que lo forman y otros simplemente se emplean como soporte para la inmovilización de moléculas activas siendo en muchas otras ocasiones el propio soporte el que también muestra actividad. Generalmente presentan porosidad y su naturaleza puede ser de origen inorgánico, orgánico o híbrido inorgánico-orgánico.

Esta tesis se centra principalmente en la preparación de nuevos materiales orgánicos porosos cuyas aplicaciones hacen referencia a los dos tipos de catálisis mencionados en el párrafo anterior. El interés por diseñar y preparar este tipo de materiales junto con su amplio campo de aplicación presenta una clara tendencia creciente desde el año 2010 tal y como se puede observar en la **Figura 1.1b**.

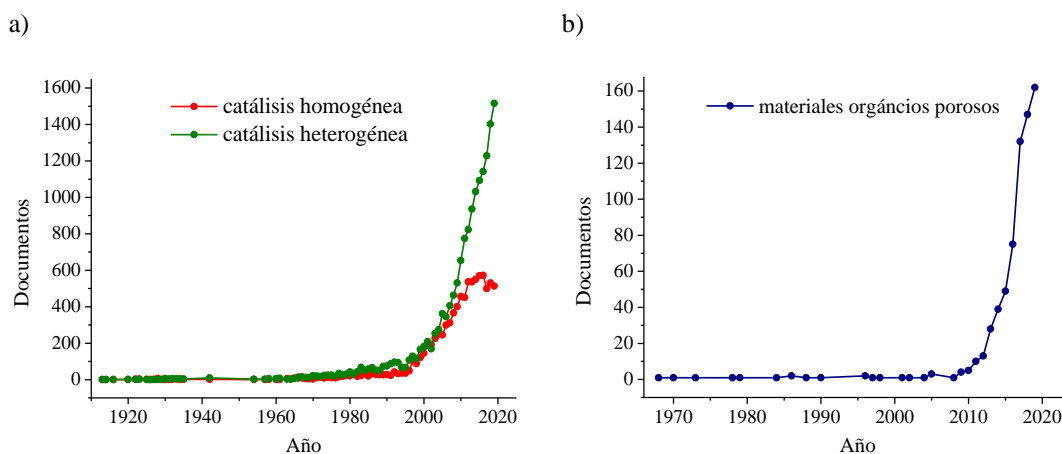


Figura 1.1. Número de publicaciones hasta el año 2019 registradas en Scopus con los términos: a) “*homogeneous catalysis*” y “*heterogeneous catalysis*”; b) “*porous organic materials*”.

1.1. Química verde

El concepto de Química Verde no es actual puesto que la primera vez que se formula es a principios de los años 90'. Se define Química Verde como el “diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas” y cuyos pilares se recogen dentro de “Los Doce Principios de la Química Verde” (**Tabla 1.1**) formulados por Paul Anastas y John Warner en 1998.² Estos doce principios no solo están orientados a la síntesis, procesamiento o análisis de un producto o proceso sino que engloban también todos los pasos intermedios, desde su planificación y disponibilidad hasta su destino después del uso.

Por ejemplo, la síntesis por microondas se presenta como una alternativa a la síntesis por métodos convencionales puesto que proporciona energía térmica con ahorro de

tiempo y energía y en numerosas ocasiones, con disminución de productos no deseados, optimización de rendimientos y obtención de productos en un menor número de pasos. Otro de los puntos a tener en cuenta es la catálisis, es decir, la utilización de reactivos en pequeñas cantidades (catalíticas) en lugar de reactivos en cantidades estequiométricas. Cabe mencionar que cuanto más activo y selectivo sea un catalizador menos subproductos se generan. Diseñar fotocatalizadores que aprovechen la luz solar para que una reacción química tenga lugar hace del uso de fuentes de energía renovables una iniciativa muy positiva para hacer la química más sostenible.

Los Doce Principios de la Química Verde

1. Prevención de residuos	7. Uso de materias primas renovables
2. Economía atómica	8. Reducir derivados
3. Síntesis química menos peligrosa	9. Catálisis
4. Productos químicos más seguros	10. Diseño para la degradación
5. Disolventes y auxiliares más seguros	11. Análisis en tiempo real
6. Eficiencia energética	12. Química más segura para prevenir accidentes

Tabla 1.1. Enumeración de Los Doce Principios de la Química Verde.

Actualmente, tanto la investigación científica a nivel de laboratorio como la investigación y producción de las grandes industrias (químicas, farmacéuticas, alimentarias, etc.), se ha dirigido hacia la I+D+i con la finalidad de minimizar los efectos adversos sobre la población y el medioambiente.

Varios de los puntos recogidos en los 12 Principios de la Química Verde y en los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible que se encuentran en la Agenda de Desarrollo 2030 aprobada por la ONU en 2015, están alineados con los principales objetivos propuestos en esta tesis.

1.2. Catálisis

Ya en el siglo XIX se había observado que la presencia de determinadas especies en el medio de reacción aumentaba la velocidad de la misma. Fue entonces cuando en 1836, Berzelius, concluyó que existía una fuerza que actuaba sobre los procesos a la que llamó catálisis y cuyas especies químicas responsables recibieron el nombre de catalizadores. Más adelante se amplió el concepto de catalizador de la mano del químico alemán Ostwald

(1902) el cual lo definió como una sustancia capaz de alterar la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos. Hoy en día lo podemos definir como aquella sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin aparecer entre los reactivos o los productos. En la actualidad, la gran mayoría de los procesos químicos que tienen lugar en la industria son procesos catalíticos puesto que involucran un catalizador en alguna de las fases de producción. Éstos presentan una serie de características principales que definen su forma de actuación:

- Por lo general se necesitan pequeñas cantidades para obtener grandes cambios en la velocidad de la reacción.
- Actúan sobre el mecanismo de reacción disminuyendo la energía de activación.
- Afectan tanto a la velocidad de la reacción directa como a la inversa ya que no modifican el valor de la constante de equilibrio.
- En determinadas circunstancias, el catalizador se ve inalterado al final de la reacción y se puede recuperar y reutilizar de nuevo en el proceso.

1.2.1. Tipos de catálisis

Hay numerosas formas de clasificar los tipos de catálisis dependiendo de los criterios adoptados para realizar dicha clasificación. En este caso se van a comentar algunos de ellos siempre siguiendo la línea de contenidos que se van a presentar a lo largo de esta tesis. Atendiendo al estado físico en el cual se encuentra el catalizador y los reactivos podemos encontrar dos tipos de catálisis: homogénea y heterogénea.

En la **catálisis homogénea** el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, es decir, ambos forman un medio homogéneo. Podemos encontrar algunos ejemplos (aunque la mayoría son estudios teóricos) en los que la catálisis tiene lugar en fase gaseosa como es el caso de la deshidratación de alcoholes terciarios en medio ácido.³⁻⁵ Lo más común es que los procesos tengan lugar en fase líquida como por ejemplo en las reacciones de dimerización de alquinos⁶ o de acoplamiento carbono-carbono.^{7,8}

En cambio, en la **catálisis heterogénea**, el catalizador y los reactivos están en fases diferentes, es decir, el medio de reacción constituye un sistema heterogéneo. Lo más común es un sistema en el que el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso. En este tipo de catálisis, cualquier grupo de la superficie activa el proceso. Siguiendo el mismo principio que en la catálisis heterogénea, es posible

incorporar en esta clasificación la **catálisis heterogeneizada**. En esta nueva situación, es un grupo específico dentro del sólido el que es capaz de catalizar la reacción. Se podría decir que es un puente entre la catálisis homogénea y la heterogénea. La principal ventaja que presentan tanto la catálisis heterogénea como la heterogeneizada es que el catalizador se puede separar fácilmente del medio de reacción por filtración,⁹ centrifugación¹⁰ o por magnetización¹¹ en el caso de sólidos que contengan partículas magnéticas. En la **Tabla 1.2** se recogen las diferencias más significativas de ambos tipos de catálisis.

	Homogénea	Heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Difícil y costoso	Fácil y económico
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alta
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Moderada
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Posible	Muy difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes

Tabla 1.2. Diferencias entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea.

Otra clasificación que se puede hacer es aquella en la cual se tienen en cuenta las características específicas que presentan los catalizadores que forman parte del proceso. En este caso, se pueden distinguir otros dos tipos de catálisis, la fotocatálisis y la catálisis asimétrica. En cualquiera de los dos casos la catálisis puede ser a su vez homogénea, heterogénea o heterogeneizada. La **fotocatálisis** hace referencia a una reacción catalítica que implica la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Se trata de una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador acelerando así la velocidad de la reacción.^{12,13} La **catálisis asimétrica** es uno de los campos más estudiados y más importantes de la investigación en lo que respecta principalmente a la producción de fármacos. Con este tipo de catálisis se pretende

conseguir moléculas enantioméricamente puras reduciendo así la presencia de subproductos y evitando tener que recurrir a métodos de separación y/o purificación.¹⁴

Todos ellos se pueden combinar entre sí dando lugar a un amplio abanico de posibilidades para llevar a cabo un proceso determinado.

1.2.2. Tipos de catalizadores

En una reacción catalítica es necesaria la presencia de un catalizador (o una familia de catalizadores) que sean capaces de llevar a cabo el proceso de la manera más eficiente posible. La presencia de catalizadores en el medio de reacción presenta como principales ventajas la disminución del tiempo de reacción, menor temperatura y aumento de la selectividad del proceso hacia el producto deseado.

Uno de los criterios más importantes a la hora de valorar un catalizador es la selectividad. Ésta se define como la relación del producto deseado con respecto a la suma de todos los productos obtenidos. Se pueden distinguir diferentes tipos de selectividad: **quimioselectividad**: preferencia de un reactivo para reaccionar con uno de varios grupos funcionales presentes en la reacción; **regioselectividad**: preferencia de un reactivo para reaccionar con uno de los varios centros reactivos que se encuentran en un mismo sistema conjugado; **estereoselectividad**: formación preferencial de uno de los varios estereoisómeros posibles; **enantioselectividad**: formación preferencial de un enantiómero. En este último caso, la selectividad se define como el exceso enantiomérico (ee), diferencia entre el tanto por ciento del enantiómero deseado y el tanto por ciento del enantiómero no deseado. Otros factores importantes de un catalizador son su **productividad**, **TON** (*Turnover Number*) el cual indica el número de moles de producto producido con un mol de catalizador; y su **actividad**, **TOF** (*Turnover Frequency*) que indica cuántos moles de producto produce un mol de catalizador por unidad de tiempo. En lo referente a la elección de un catalizador, no solo hay que tener en cuenta los factores descritos anteriormente sino que también existen aspectos como la toxicidad, seguridad, estabilidad, coste o disponibilidad que hay que tener presentes a la hora de diseñar y sintetizar un nuevo catalizador.

Finalmente, atendiendo a su solubilidad, los catalizadores se clasifican en dos grupos: catalizadores solubles y catalizadores sólidos.

Podemos definir como **catalizadores solubles** a aquellas especies que participan en la catálisis homogénea puesto que forman una misma fase con los reactivos. Éstos pueden ser de distinta naturaleza y utilizarse en una gran variedad de reacciones químicas. Un ejemplo de ello son los **catalizadores organometálicos** los cuales han ido cobrando una gran importancia en el campo de la catálisis homogénea a lo largo del tiempo. El complejo organometálico está formado por un centro metálico unido a diferentes ligandos orgánicos (carbonilo, amina, fosfina, etc.). La naturaleza del metal y de los ligandos junto con la geometría del complejo determinan su reactividad. Son muy versátiles y poseen multitud de aplicaciones. Ejemplo de ello son las transformaciones que tienen lugar en presencia de complejos organometálicos de metales de transición como las reacciones de acoplamiento carbono-carbono,^{15,16} de transferencia de hidrógeno,¹⁷ de carbonilación y descarbonilación¹⁸ o reacciones fotoquímicas¹⁹ entre otras muchas.

Dentro de los catalizadores solubles más utilizados en la actualidad se encuentran los **organocatalizadores**. Se trata de moléculas orgánicas compuestas predominantemente por C, H, O, N, S y P que actúan como catalizadores acelerando el proceso de una reacción química. Sus principales ventajas frente a los catalizadores organometálicos es que son menos sensibles frente a la humedad y al oxígeno, tienen una mayor disponibilidad y bajo coste y presentan menor toxicidad debido a la ausencia de metales de transición. Dentro de este tipo de catalizadores, encontramos los catalizadores asimétricos los cuales están formados por moléculas que presentan un centro quiral y no solo son capaces de aumentar la velocidad de la reacción sino que son capaces de inducir selectividad en el proceso. Muchos de estos catalizadores quirales están basados en binoles, tioureas, prolina, morfollinas, pirrolidinas, etc. y catalizan de manera asimétrica una gran variedad de reacciones orgánicas de transferencia de hidrógeno,²⁰ reducción,²¹ adición de Michael,²² ciclación intermolecular,²³ aldólicas²⁴, etc.

Los **catalizadores sólidos** son los utilizados en catálisis heterogénea ya que se encuentran en fase distinta a los reactivos. Estos catalizadores, a su vez, se pueden dividir principalmente en dos grupos: catalizadores heterogéneos y catalizadores heterogeneizados.

Los **catalizadores heterogéneos** se caracterizan por tener actividad catalítica a través de los átomos que forman el sólido. Ejemplo de ello son los óxidos metálicos que son combinaciones entre oxígeno y metal y constituyen una clase importante de materiales

catalíticamente activos pudiendo desarrollar propiedades ácido-base y redox. Las **alúminas** son óxidos de aluminio (Al_2O_3) con carácter anfótero que forman una variedad de fases diferentes dependiendo de la naturaleza del precursor de hidróxido u óxido y las condiciones de su descomposición térmica. Las **sílices** son óxidos ácidos de Brønsted débiles siendo la más utilizada en catálisis la sílice amorfa. Está constituida por tetraedros de SiO_4 en los cuales cada átomo de oxígeno une a dos átomos de silicio mediante enlaces covalentes. Cuando su superficie está totalmente hidratada, los grupos terminales son grupos hidroxilo (SiOH). El **óxido de magnesio** es un sólido básico con una coordinación octaédrica de magnesio y oxígeno con una estructura altamente iónica. Los **óxidos de metales de transición** se pueden describir como estructuras empaquetadas de aniones óxidos cuyos intersticios están ocupados por cationes sin estar unidos mediante enlaces puramente iónicos. La superficie de estos óxidos puede estar ocupada por grupos hidroxilo que les confieren cierto carácter ácido. Estos óxidos tienen su principal campo de aplicación en reacciones de oxidación.

Los **catalizadores heterogeneizados** juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales. En este caso, el centro catalíticamente activo se encuentra inmovilizado sobre un soporte cuya función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa. Actualmente, el empleo de polímeros porosos como soporte en este tipo de catalizadores es una muy buena alternativa a los soportes clásicos (óxidos metálicos o sílices) ya que se caracterizan por tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaño de poro y una buena estabilidad térmica y química. En un principio se consideraba que los soportes eran inertes pero se ha comprobado que también pueden formar parte del proceso catalítico. Prácticamente todos los óxidos metálicos descritos actúan como soporte aumentando así no solo el número de aplicaciones sino los campos en los que se pueden utilizar (catálisis, medicina, electrónica, etc.). Es el caso de las sílices, por ejemplo, que tienen baja acidez y no se suelen emplear como catalizadores activos, pero sí son muy utilizadas como soporte funcionalizando su superficie a través de sus grupos terminales.

1.3. Materiales porosos

Los materiales porosos están compuestos por fases sólidas y poros formados a través de esas fases sólidas y la existencia de estos poros es la característica que los diferencia de otros sólidos.²⁵ Estos materiales exhiben características destacables como una

elevada área superficial, gran tamaño de poro y capacidad para modificar su estructura obteniendo así distintos tipos de poro y distintas propiedades superficiales. De todo ello dependerán sus propiedades mecánicas, físicas y químicas y por tanto, su utilidad. Tienen un alto interés en muy diversas aplicaciones como pueden ser la catálisis, almacenamiento de gases, liberación de fármacos, electroquímica o eliminación de contaminantes entre otras muchas. En la **Figura 1.2** se muestra el desarrollo a lo largo de los años de los materiales sólidos porosos más significativos que se presentarán a continuación.

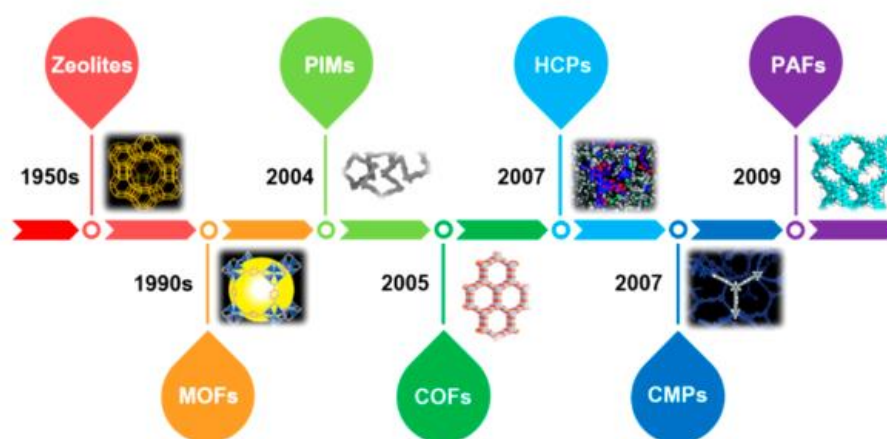


Figura 1.2. Evolución histórica de materiales porosos.²⁶

Los métodos sintéticos utilizados son muy variados y dependen del tipo de material poroso que se quiera preparar y su principal campo de aplicación. Algunas síntesis precisan de tratamientos hidrotermales o solvotermales como ocurre en el caso de las zeolitas o los MOFs (*Metal Organic Frameworks*-redes metal orgánicas) mientras que en otros casos la síntesis transcurre por medio de reacciones de polimerización mediante el acoplamiento carbono-carbono de distintos bloques de construcción como es el caso de los polímeros orgánicos porosos. En lo que respecta a la caracterización de estos materiales, el análisis de su porosidad mediante el cálculo del área superficial y de la distribución del tamaño de poro son las dos técnicas más utilizadas. También es importante conocer su ordenación espacial mediante la cristalografía de rayos X o su estabilidad térmica por medio del análisis termogravimétrico. Desde el punto de vista morfológico y textural se emplean técnicas de microscopía electrónica bien de barrido o de transmisión. La estructura molecular se determina por técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN, etc.).

De acuerdo con las definiciones y recomendaciones de la IUPAC,²⁷ los materiales porosos se clasifican en tres grupos en función del tamaño de poro: los materiales

microporosos son sólidos porosos con un tamaño de poro inferior a 2 nm, los materiales **mesoporosos** son sólidos porosos con un tamaño de poro entre 2 y 50 nm y los materiales **macroporosos** son aquellos con un tamaño de poro mayor de 50 nm (**Figura 1.3a**). Por otra parte, dentro de cada material poroso se distinguen dos tipos de poros: **abiertos**: poros que tienen vías de conexión continua con las superficies externas de la estructura porosa; y **cerrados**: poros que están separados los unos de los otros (**Figura 1.3b**).

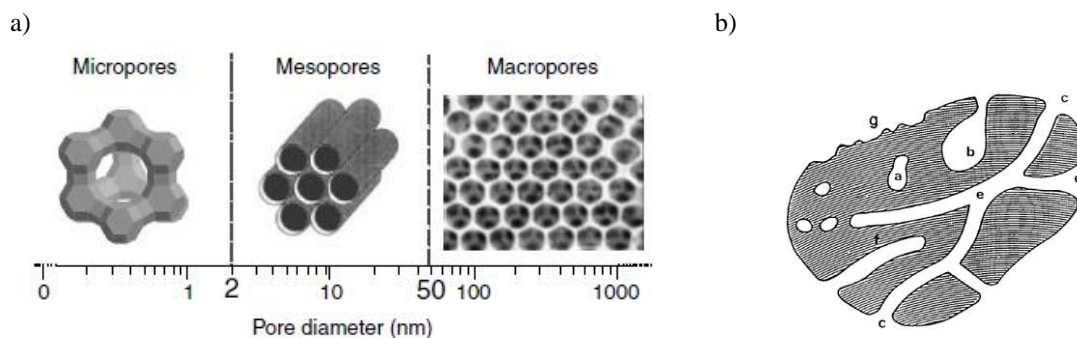


Figura 1.3. Clasificación IUPAC de los poros: a) en función de su tamaño;²⁸ b) en función de su disposición (a: cerrado; b, c, d, e, f y g: abiertos).²⁷

Debido al gran número de materiales porosos que podemos encontrar, éstos se dividen en tres grandes grupos acorde a su composición estructural, clasificándolos en: **inorgánicos** (zeolitas, sílice mesoporosa, etc.), **híbridos inorgánicos-orgánicos** (MOFs, laminares, organosilíceos, etc.) y **orgánicos** (COFs, PAFs, PIMs, etc.). En el gráfico de la **Figura 1.4** se muestran algunos de los materiales porosos más significativos de los cuales se va a realizar un breve desarrollo.



Figura 1.4. Clasificación de los materiales porosos que se van a desarrollar.

1.3.1. Materiales inorgánicos porosos

Los materiales inorgánicos porosos forman un conjunto de sólidos que engloban tanto óxidos como no óxidos y que pueden presentarse con estructuras ordenadas (cristalinos) o desordenadas (amorfos). Podemos encontrar estos materiales con un tamaño de poro que puede alcanzar desde los 3 Å hasta más de 500 Å aproximadamente.

Las **zeolitas** son una clase de materiales cristalinos microporosos inorgánicos con cavidades y poros bien definidos y cuyas primeras síntesis se recogen en los informes de Barrer en 1948.²⁹ Están formados por aluminosilicatos cristalinos tridimensionales (tectosilicatos) cuya estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados por cuatro átomos de oxígeno formando tetraedros que comparten sus vértices. Las unidades estructurales primarias de las zeolitas están formadas por las unidades tetraédricas SiO_4 o AlO_4 . Éstas al unirse entre ellas forman distintos poliedros formando las correspondientes unidades estructurales secundarias dando lugar a una gran variedad de estructuras zeolíticas diferentes (**Figura 1.5**). Se pueden preparar con distintas formas y tamaños de poro y distintas composiciones químicas y su preparación va a depender de cómo se interconecten entre sí los reactivos, su proporción molar, el tiempo de reacción, la temperatura, etc.³⁰ A día de hoy, todavía no se puede entender perfectamente cómo afectan estos parámetros en los procesos de nucleación y cristalización.³¹ Son materiales utilizados principalmente en catálisis³² y en adsorción-separación³³ e intercambio iónico³⁴ aunque también se pueden encontrar en otros campos de aplicación como son la luminiscencia,³⁵ la medicina³⁶ o la microelectrónica³⁷ entre otros.

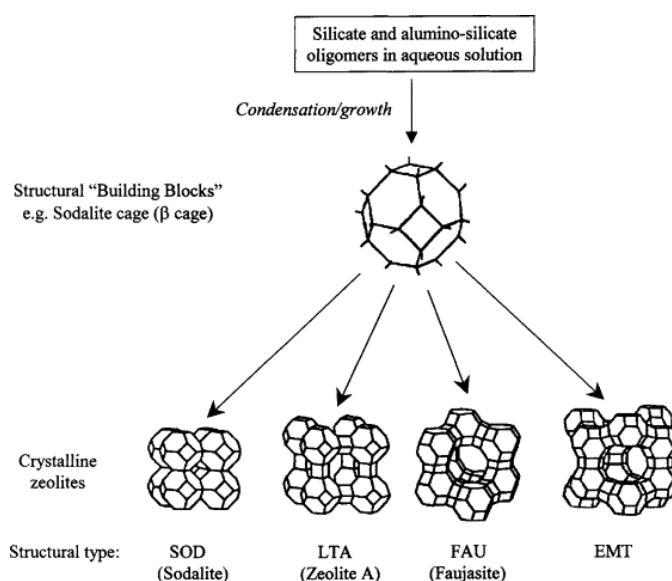


Figura 1.5. Esquema general de la síntesis de algunos tipos de zeolitas.³⁸

La **sílice mesoporosa** es un tipo de material inorgánico poroso que se forma por la condensación de silicato de sodio o alcóxidos de silicio alrededor de un tensioactivo ordenado utilizado como plantilla. En su síntesis influyen varios factores tales como las condiciones de pH, la fuente de silicio, la morfología del tensioactivo, la temperatura, la agitación, etc. Estas condiciones sintéticas afectan directamente a la estructura, al área superficial específica, al tamaño de poro, al volumen de poro o al grosor de la pared del material. En 1992, la compañía Mobil sintetizó los primeros materiales de este tipo con diferentes características morfológicas a los que llamaron MCM (*Mobil Composition of Matter*). Años más tarde, estos mismos autores sintetizaron una serie de ellos (MCM-41, MCM-48 y MCM-50) los cuales presentan mesoestructuras hexagonales, cúbicas y laminares, respectivamente.³⁹ Su síntesis general tiene lugar mediante la formación de micelas empleando sales de alquilamonio como surfactante y posterior adición de silicato de sodio o TEOS (*Tetraethyl orthosilicate*-tetraetil ortosilicato) como fuente de silicio a una determinada temperatura y en medio básico. Por último, tras la eliminación del tensioactivo se obtienen las cavidades porosas (**Figura 1.6**). Posteriormente, Zhao y colaboradores,⁴⁰ sintetizaron en 1998 un material mesoporoso ordenado denominado SBA (*Santa Barbara Amorphous*-mesoporoso de Santa Bárbara) en dos ordenamientos diferentes, la SBA-15 con ordenamiento hexagonal y la SBA-16 con estructura laminar. Ambos utilizaban tensioactivos no iónicos en medio ácido obteniendo así poros con mayor grosor dotando al material de mayor estabilidad termoquímica. Estos materiales son muy versátiles y se emplean comúnmente en catálisis,⁴¹ como aditivos para reforzar materiales poliméricos,⁴² como plantillas para sintetizar estructuras de carbono⁴³ o para inmovilizar moléculas bioactivas y colorantes.^{44,45}

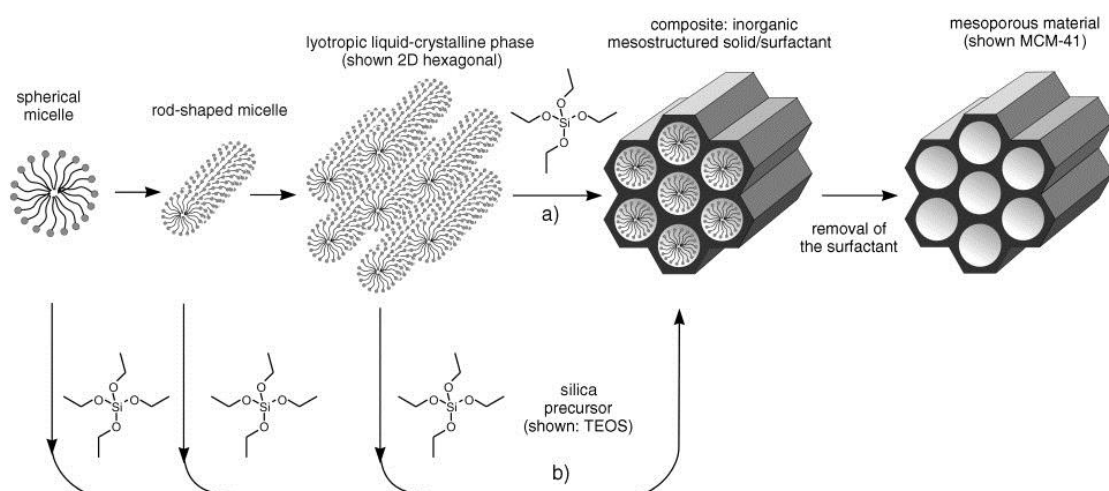


Figura 1.6. Esquema general de síntesis de un material de sílice mesoporosa.⁴⁶

1.3.2. Materiales híbridos inorgánicos-orgánicos porosos

Un material híbrido se puede definir de forma general como aquel que está compuesto de al menos dos tipos de unidades de diferente naturaleza, normalmente, una inorgánica y otra orgánica, las cuales se interconectan a escala nanométrica.⁴⁷ Estos materiales presentan multitud de ventajas puesto que combinan la flexibilidad y la funcionalidad que le confiere la parte orgánica junto con la estabilidad mecánica, térmica y estructural que le confiere la parte inorgánica.

Los **MOFs**, constituyen una importante familia de materiales híbridos porosos que se han ido abriendo camino a lo largo de estos años en el campo de la investigación científica y más en particular en la ciencia de materiales. Son sólidos porosos cristalinos construidos por redes tridimensionales basadas en clústeres metálicos (nodos) conectados a través de ligandos orgánicos bi- o multi-dentados. Los nodos generalmente están basados en metales de transición o clústeres metálicos polinucleares con diferentes índices de coordinación y geometrías mientras que los ligandos orgánicos o espaciadores son de tipo carboxilato, sulfonato, β -diquetonatos, α -aminocarboxilatos o fosfonatos. Hay múltiples combinaciones que dan lugar a estructuras porosas mono-, bi- o tri- dimensionales con altas superficies específicas y que presentan diámetros de poro elevados. El proceso de síntesis convencional es de tipo hidrotermal (con agua) o solvotermal (con disolventes orgánicos polares) a temperaturas que pueden variar entre los 353 y los 533 K y en un medio básico fuerte. Un material híbrido representativo dentro de este grupo es el MOF-5 (**Figura 1.7**) el cual está formado por clústeres de zinc (conformados por cuatro tetraedros ZnO_4) unidos por moléculas de 1,4-bencenocarboxilato con una estructura tridimensional. A partir de estos estudios iniciales se han ido sintetizando mediante la funcionalización de los ligandos orgánicos y del tipo de átomos metálicos que conforman los clústeres un gran número de nuevos MOFs.^{48,49} Todos ellos poseen multitud de aplicaciones en biomedicina,⁵⁰ catálisis,^{51,52} *water splitting* (transformación de agua en hidrógeno y oxígeno)⁵³, fotoquímica⁵⁴ o separación,⁵⁵ almacenamiento⁵⁶ y captura de gases.⁵⁷

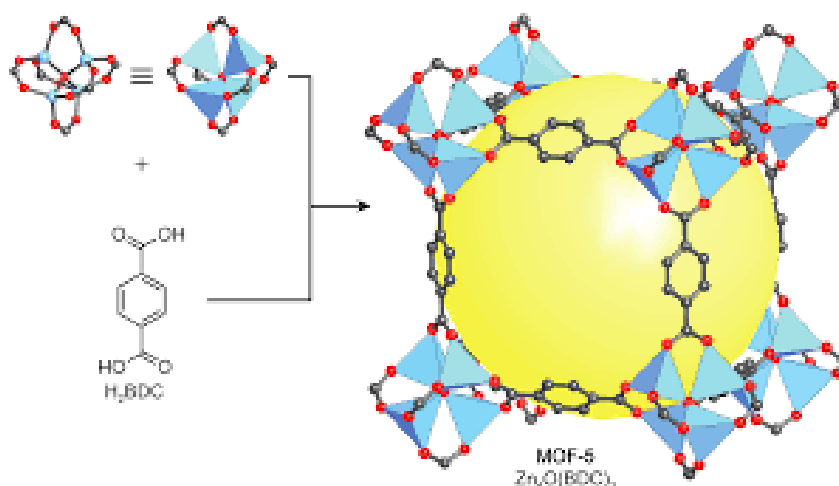


Figura 1.7. Esquema general de síntesis del MOF-5.⁵⁸

1.3.3. Materiales orgánicos porosos

Estos materiales se pueden definir de una forma muy general como hidrocarburos que presentan poros en su estructura. En función de qué tipo de átomos estén presentes en su estructura así como de sus propiedades porosas y estabilidad térmica y química serán aptos para desempeñar unas funciones u otras. Se trata de sólidos muy versátiles que tienen aplicaciones en catálisis, fotocatalisis y fotoluminiscencia,⁵⁹ adsorción de gases de efecto invernadero,⁶⁰ almacenamiento de energía,⁶¹ detección y eliminación de contaminantes en agua,⁶² etc.

Los **POPs** (*Porous Organic Polymers*-polímeros orgánicos porosos) son una clase de materiales que forman redes multidimensionales a través de fuertes enlaces covalentes entre moléculas orgánicas (bloques de construcción) con diferentes geometrías y topologías. Presentan tamaños de poro grandes, áreas superficiales específicas altas y una buena estabilidad térmica y química frente a diversos disolventes. Todas estas características favorecen la transferencia de masa y sitios más activos que junto con su capacidad para poder ser reciclados les hacen ser muy buenos candidatos para su utilización en catálisis heterogénea. Atendiendo a su organización estructural se dividen en: **amorfos** (HCPs, PIMs, CMPs, CTFs, PAFs, etc.) o **crystalinos** (por ejemplo los COFs). Estos materiales también pueden clasificarse en función del tipo de reacción química (reversible o irreversible) y de la formación de su enlace (**Figura 1.8**).

Los **PIMs** (*Polymers of Intrinsic Microporosity*-polímeros de microporosidad intrínseca) se definen como polímeros amorfos con cadenas rígidas que contienen poros interconectados de menos de 2 nm de diámetro. La microporosidad intrínseca en los polímeros se define como “una red continua de vacíos intermoleculares interconectados que se forma como consecuencia directa de la forma y rigidez de las macromoléculas componentes”.⁸¹ Al poseer en sus estructuras anillos fusionados, los PIMs no tienen libertad de rotación a lo largo del esqueleto del polímero, lo que hace que los componentes macromoleculares no puedan reorganizar su conformación de modo que mantienen una forma fija durante la síntesis. McKeown y colaboradores^{82,83} fueron los primeros en introducir esta nueva clase de POPs en 2002 y su preparación tiene lugar mediante una reacción de polimerización basada en un mecanismo de sustitución nucleofílica doble aromática para formar el enlace dibenzodioxina (**Figura 1.10**). En este tipo de reacción se forman dos enlaces covalentes simultáneos y con suficiente energía como para formar un grupo de enlaces compuesto de anillos fusionados.⁸⁴ Algunos de ellos son solubles en disolventes orgánicos lo que hace que se puedan formar películas de PIMs y preparar membranas de separación de gases⁸⁵ o de nanofiltración orgánica.⁸⁶ También se han descrito otras aplicaciones como catalizadores⁸⁷ y sensores.⁸⁸

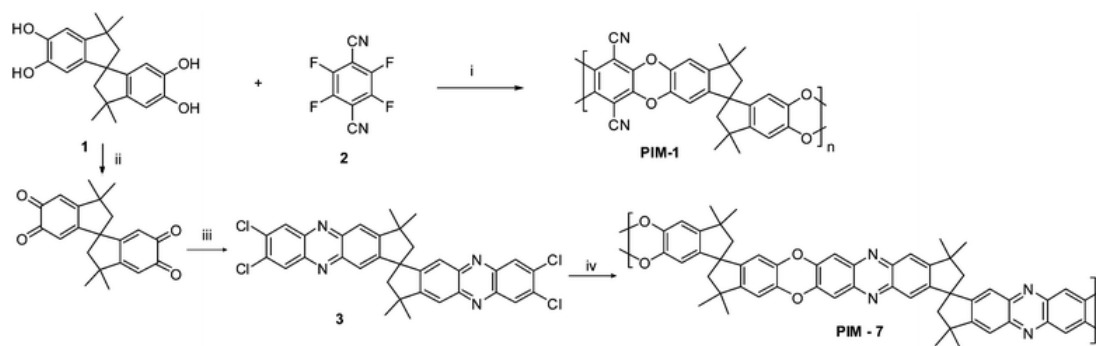


Figura 1.10. Esquema de síntesis de PIMs.⁸⁹

Los **CMPs** (*Conjugated Microporous Polymers*-polímeros microporosos conjugados) son una clase de polímeros porosos orgánicos amorfos que combinan estructuras π -conjugadas con nanoporos permanentes. Esta conjugación es el resultado de la alternancia de enlaces simples y múltiples que surgen de la superposición de dos orbitales p (u orbitales d) en forma transversal con un enlace σ intermedio. En 2007 Cooper y colaboradores⁹⁰ fueron los primeros en sintetizar una serie de CMPs basados en redes poliméricas de poli(arileniletileno). Tanto su morfología como su estructura porosa dependen directamente del tipo de monómero utilizado, de su geometría y de la relación

estequiométrica que existe entre ellos así como del disolvente, el método de síntesis y las condiciones del medio de reacción. La formación de las redes puede tener lugar a través de la reacción de dos o más monómeros diferentes (**Figura 1.11**) o a través de un solo monómero. Las rutas de síntesis más utilizadas son las reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Suzuki-Miyaura,⁹¹ Sonogashira-Hagihara,⁹² Yamamoto⁹³ y Heck,⁹⁴ reacciones de acoplamiento oxidativo bien con Pd(II)/Cu(I)⁹⁵ o bien con catalizadores ácidos de Lewis (reacciones de Friedel-Crafts),⁹⁶ reacciones con base de Schiff,⁹⁷ reacciones de fusión del anillo de fenazina⁹⁸ y ciclotrimerizaciones.⁹⁹ Estos materiales han demostrado tener un gran potencial para solventar problemas energéticos y ambientales, como, por ejemplo, en adsorción y almacenamiento de gases,^{99,100} quimiosensores,¹⁰¹ catálisis heterogénea,¹⁰² emisión de luz,⁵⁹ captación de luz¹⁰³ y almacenamiento de energía.¹⁰³

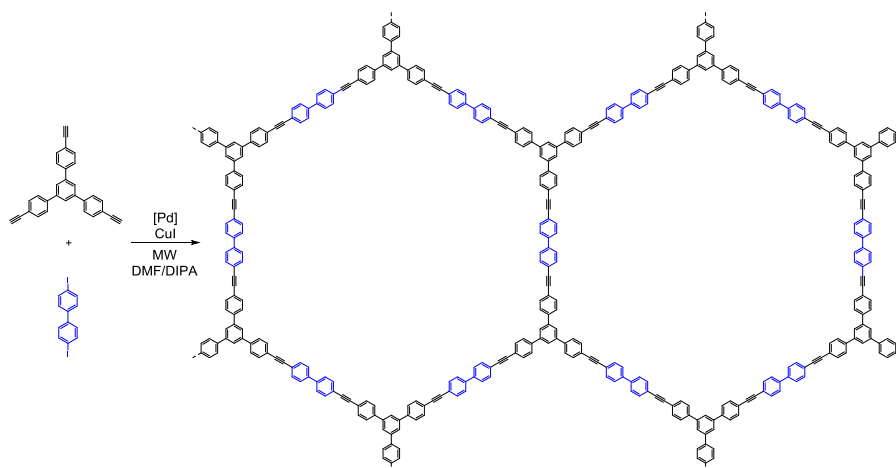


Figura 1.11. Síntesis de CMPs por acoplamiento carbono-carbono de tipo Sonogashira-Hagihara.

Los **CTFs** (*Covalent Triazine Frameworks*-redes covalentes de triazina) representan un nuevo conjunto de materiales orgánicos porosos con un gran impacto reciente en el campo de los materiales porosos. Fueron sintetizados por primera vez en el año 2008 por Thomas y colaboradores.¹⁰⁴ Su principal característica es que poseen enlaces aromáticos C=N (unidades de triazina) y ausencia de enlaces débiles dotando a este tipo de materiales de una alta estabilidad química y de altos contenidos en nitrógeno que les aportan un gran valor por sus aplicaciones prácticas y por su efecto heteroátomo. El primero de ellos se sintetizó por ciclotrimerización de 1,4-dicianobenceno usando un catalizador de ZnCl₂ a 400 °C en condiciones ionotérmicas (**Figura 1.12**).¹⁰⁴ Actualmente existen nuevos procedimientos de síntesis cuyas estrategias han culminado en la obtención nuevos CTFs amorfos y cristalinos.¹⁰⁵ Estos materiales son especialmente atractivos en

aplicaciones tales como catálisis heterogénea,¹⁰⁶ fotocatalisis,¹⁰⁷ separación,¹⁰⁸ captura¹⁰⁹ y almacenamiento de gases¹¹⁰ y almacenamiento de energía.¹¹¹

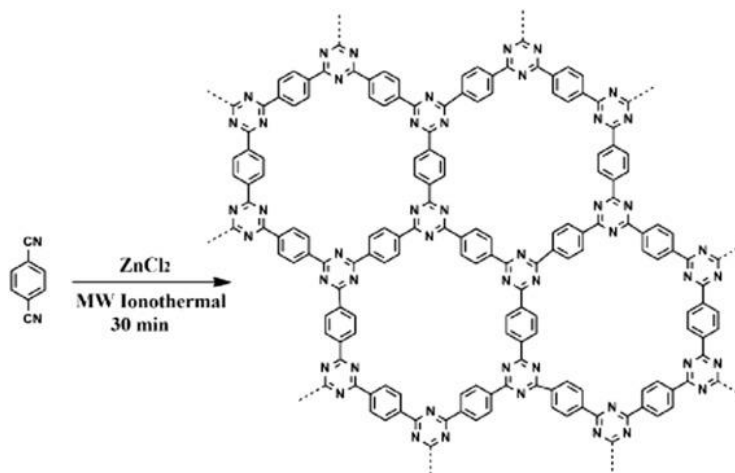


Figura 1.12. Síntesis de CTFs en condiciones ionotérmicas.¹¹²

Los **PAFs** (*Porous Aromatic Frameworks*-redes aromáticas porosas) son polímeros porosos amorfos con áreas superficiales elevadas, arquitecturas abiertas, esqueletos robustos y alta estabilidad, así como libre rotación de las subunidades lo cual le confiere una estructura interna irregular (**Figura 1.13**). Consisten predominantemente en estructuras aromáticas periódicas bi- o tri- dimensionales (2D o 3D) que pueden ser funcionalizadas fácilmente y generalmente se obtienen por reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono irreversibles¹¹³⁻¹¹⁵ o por vía Friedel-Crafts.¹⁰¹ La primera referencia bibliográfica de este tipo de materiales data de 2009 donde Ben y colaboradores¹¹⁶ refieren las excelentes propiedades superficiales y de estabilidad que muestran los PAFs. Tres de sus principales campos de aplicación incluyen la separación y almacenamiento de gases^{117,118} y la catálisis.¹¹⁹

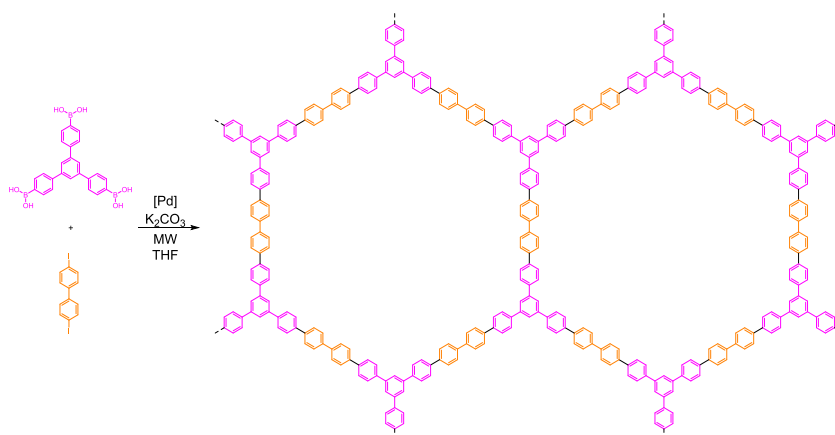


Figura 1.13. Formación de PAFs mediante reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Suzuki-Miyaura.

Los **COFs** (*Covalent Organic Frameworks*-redes orgánicas covalentes) son polímeros orgánicos porosos cristalinos con porosidad permanente y estructuras ordenadas (**Figura 1.14**). La cristalinidad de los COFs está respaldada por el carácter reversible de las reacciones de polimerización adoptadas para sintetizarlos, lo que favorece la formación de polímeros controlados termodinámicamente.¹²⁰ Estos sólidos se construyen mediante la unión covalente de moléculas orgánicas en redes cristalinas 2D y 3D siendo el grupo de investigación de Yaghi el que en 2005 presenta por primera vez este tipo de sólidos porosos.¹²¹ Se sintetizan mediante reacciones de condensación y su principal característica es que son estructuras prediseñadas, con síntesis controladas y funcionalmente manejables. Esto junto con su alta estabilidad química y sus altos valores de área superficial hacen que estos materiales estén presentes en multitud de aplicaciones en catálisis,¹²² separación¹²³ y almacenamiento de gases¹²⁴ y como sensores electroquímicos¹²⁵ entre otras.

Por todo lo descrito a lo largo de esta introducción, la presente Tesis se centra en la preparación de materiales orgánicos porosos con buenas características estructurales y alta estabilidad térmica y química cuya funcionalización se dirige hacia su aplicación en fotocatalisis y catálisis asimétrica.

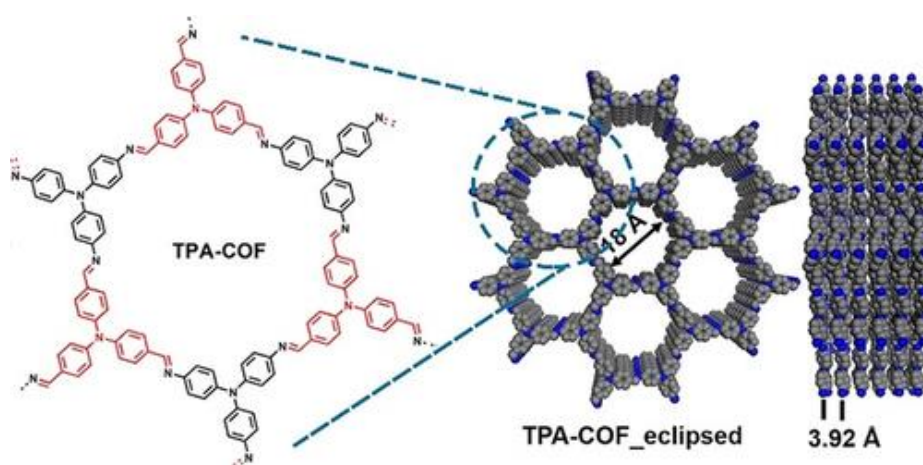


Figura 1.14. Estructura ordenada de un COF.¹²⁶

1.4. Bibliografía

- (1) de Marco, B. A.; Rechelo, B. S.; Tótolí, E. G.; Kogawa, A. C.; Salgado, H. R. N. Evolution of Green Chemistry and Its Multidimensional Impacts: A Review. *Saudi Pharm. J.* **2019**, *27* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.07.011>.
- (2) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- (3) Rasse, R. J.; Domínguez, R. M.; Herize, A.; Tosta, M.; Brusco, D.; Chuchani, G. Catalysis by Hydrogen Chloride in the Gas-Phase Elimination Kinetics of 2-Phenyl-2-Propanol and 3-Methyl-1-Buten-3-ol. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20* (1), 44–48. <https://doi.org/10.1002/poc.1123>.
- (4) Julio, L. L.; Lezama, J.; Maldonado, A.; Mora, J. R.; Chuchani, G. Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Decarbonylation of α -Methyl-Trans-Cinamaldehyde and E-2-Methyl-2-Pentenal under Homogeneous Catalysis of Hydrogen Chloride. *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, *27* (5), 450–455. <https://doi.org/10.1002/poc.3282>.
- (5) Maldonado, A.; Rosas, F.; Mora, J. R.; Brusco, Y.; Córdova-Sintjago, T. C.; Chuchani, G. Homogeneous Catalysis on the Gas-Phase Dehydration Reaction of Tertiary Alcohols by Hydrogen Bromide. Density Functional Theory Calculation. *Mol. Phys.* **2015**, *113* (3–4), 282–293. <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.938707>.
- (6) Temkin, O. N. “Golden Age” of Homogeneous Catalysis Chemistry of Alkynes: Dimerization and Oligomerization of Alkynes. *Kinet. Catal.* **2019**, *60*, 689–732. <https://doi.org/10.1134/S0023158419060120>.
- (7) Islam, S.; Khan, W. Synthesis and Catalytic Activity of Palladium Mediated Metallodendrimer for the Sonogashira and Heck Coupling Reactions. *Am. J. Chem.* **2019**, *9* (2), 71–90. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20190902.03>.
- (8) Kawatsura, M.; Kamesaki, K.; Yamamoto, M.; Hayase, S.; Itoh, T. Homogeneous Ruthenium Precatalyst for Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *Chem. Lett.* **2010**, *39* (10), 1050–1051. <https://doi.org/10.1246/cl.2010.1050>.
- (9) Huang, W.; Li, J.; Chen, Q.; Cai, M. Highly Stereoselective Heterogeneous Palladium-Catalyzed Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes to Access Cis-Alkenes. *J. Chem. Res.* **2019**, *43* (5–6), 189–195. <https://doi.org/10.1177/1747519819855895>.
- (10) Das, S.; Ray, S.; Ghosh, A. B.; Samanta, P. K.; Samanta, S.; Adhikary, B.; Biswas, P. Visible Light Driven Amide Synthesis in Water at Room Temperature from Thioacid and Amine Using CdS Nanoparticles as Heterogeneous Photocatalyst. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32* (3), e4199. <https://doi.org/10.1002/aoc.4199>.
- (11) Dindarloo Inaloo, I.; Majnooni, S.; Eslahi, H.; Esmailpour, M. Nickel(II) Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified Fe₃O₄@SiO₂ Nanospheres as Efficient and Recyclable Catalysts for Ligand-Free Suzuki–Miyaura Coupling of Aryl Carbamates and Sulfamates. *ACS Omega* **2020**, *5* (13), 7406–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04450>.

- (12) Yang, M.; Yarnell, J. E.; El Roz, K.; Castellano, F. N. A Robust Visible-Light-Harvesting Cyclometalated Ir(III) Diimine Sensitizer for Homogeneous Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (2), 1842–1853. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02269>.
- (13) Yan, X.; Liu, H.; Li, Y.; Chen, W.; Zhang, T.; Zhao, Z.; Xing, G.; Chen, L. Ultrastable Covalent Organic Frameworks via Self-Polycondensation of an A2B2 Monomer for Heterogeneous Photocatalysis. *Macromolecules* **2019**, *52* (21), 7977–7983. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01600>.
- (14) Chatupheeraphat, A.; Liao, H.-H.; Mader, S.; Sako, M.; Sasai, H.; Atodiresei, I.; Rueping, M. Asymmetric Brønsted Acid Catalyzed Substitution of Diaryl Methanols with Thiols and Alcohols for the Synthesis of Chiral Thioethers and Ethers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (15), 4803–4807. <https://doi.org/10.1002/anie.201511179>.
- (15) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (50), 4467–4470. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91094-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91094-3).
- (16) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross Coupling by the Palladium- Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20* (36), 3437–3440. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)95429-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95429-2).
- (17) Mannu, A.; Grabulosa, A.; Baldino, S. Transfer Hydrogenation from 2-Propanol to Acetophenone Catalyzed by [RuCl₂(H6-Arene)P] (P = Monophosphine) and [Rh(PP)₂]X (PP = Diphosphine, X = Cl⁻, BF₄⁻) Complexes. *Catalysts* **2020**, *10* (2), 162. <https://doi.org/10.3390/catal10020162>.
- (18) Fukuyama, T.; Maetani, S.; Ryu, I. 3.22 Carbonylation and Decarbonylation Reactions. In *Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition)*; Knochel, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 1073–1100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097742-3.00328-1>.
- (19) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; Macmillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322–5363. <https://doi.org/10.1021/cr300503r>.
- (20) Xiong, W.; Li, S.; Fu, B.; Wang, J.; Wang, Q.; Yang, W. Visible-Light Induction/Brønsted Acid Catalysis in Relay for the Enantioselective Synthesis of Tetrahydroquinolines. *Org. Lett.* **2019**, *21* (11), 4173–4176. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b01354>.
- (21) Li, Q.; Li, Y.; Yang, Q.; Bai, F. Proline-Derived Monodentate Organocatalyst for Asymmetric Reduction of Imine with HSiCl₃. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (33), 9590–9594. <https://doi.org/10.1002/slct.201902699>.
- (22) Mahato, C. K.; Mukherjee, S.; Kundu, M.; Pramanik, A. Pyrrolidine-Oxadiazolone Conjugates as Organocatalysts in Asymmetric Michael Reaction. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (2), 1053–1063. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02393>.

- (23) Casnati, A.; Perrone, A.; Mazzeo, P. P.; Bacchi, A.; Mancuso, R.; Gabriele, B.; Maggi, R.; Maestri, G.; Motti, E.; Stirling, A.; Della Ca', N. Synthesis of Imidazolidin-2-Ones and Imidazol-2-Ones via Base-Catalyzed Intramolecular Hydroamidation of Propargylic Ureas under Ambient Conditions. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (6), 3477–3490. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00064>.
- (24) Zhang, D.; Chen, Y.; Cai, H.; Yin, L.; Zhong, J.; Man, J.; Zhang, Q.; Bethi, V.; Tanaka, F. Direct Catalytic Asymmetric Synthesis of Oxindole-Derived δ -Hydroxy- β -Ketoesters by Aldol Reactions. *Org. Lett.* **2020**, *22* (1), 6–10. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03527>.
- (25) Liu, P. S.; Chen, G. F. Chapter Nine - Characterization Methods: Basic Factors. In *Porous Materials*; Liu, P. S., Chen, G. F., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; pp 411–492. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407788-1.00009-5>.
- (26) Tian, Y.; Zhu, G. Porous Aromatic Frameworks (PAFs). *Chem. Rev.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>.
- (27) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (8), 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- (28) Wang, X.; Bu, X.; Feng, P. Porous Inorganic Materials. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; American Cancer Society, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0264>.
- (29) Barrer, R. M. Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazite-like Sorptive Properties. *J. Chem. Soc.* **1948**, 127–132. <https://doi.org/10.1039/JR9480000127>.
- (30) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. Synthesis of New Zeolite Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7112–7127. <https://doi.org/10.1039/C5CS00023H>.
- (31) Moliner, M.; Roma, Y.; Corma, A. Machine Learning Applied to Zeolite Synthesis: The Missing Link for Realizing High-Throughput Discovery. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (10), 2971–2980. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00399>.
- (32) Wu, S.-C.; Wang, J. B.; Tseng-Chang, T. Catalysis of Zeolite in the Amidation of Alcohols with Nitriles for the Synthesis of N-Alkylacrylamides. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1419–1429. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9602-9>.
- (33) Sun, M.; Gu, Q.; Hanif, A.; Wang, T.; Shang, J. Transition Metal Cation-Exchanged SSZ-13 Zeolites for CO₂ Capture and Separation from N₂. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 1450–1458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.234>.
- (34) Savi, G. D.; Cardoso, W. A.; Furtado, B. G.; Bortolotto, T.; Da Agostin, Luciana O V Nones, J.; Zanoni, E. T.; Montedo, Oscar R K Angioletto, E. New Ion-Exchanged Zeolite Derivatives: Antifungal and Antimycotoxin Properties against *Aspergillus Flavus* and Aflatoxin B1. *Mater. Res. Express* **2017**, *4*, 085401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa84a5>.
- (35) Leiggener, C.; Bru, D.; Calzaferri, G. Luminescence Properties of Ag₂S and Ag₄S₂

- in Zeolite A Claudia. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1969–1977. <https://doi.org/10.1039/b303937b>.
- (36) Derakhshankhah, H.; Hosseini, A.; Taghavi, F.; Jafari, S.; Lotfabadi, A.; Ejtehadi, M. R.; Shahbaz, S.; Fattahi, A.; Mehdi, S.; Shahri, K.; Ghaemi, B.; Ng, E.; Awala, H. Molecular Interaction of Fibrinogen with Zeolite Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1558. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37621-4>.
- (37) Tsukala, V.; Kouzoudis, D. Zeolite Micromembrane Fabrication on Magnetoelastic Material Using Electron Beam Lithography. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *197*, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.017>.
- (38) Ramsay, J. D. F.; Kallus, S. *Zeolite Membranes*, 1st ed.; Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes; Elsevier: Amsterdam [etc.];, 2000; Vol. 6. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(00\)80016-9](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(00)80016-9).
- (39) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (40) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279* (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- (41) Eslami, M.; Dekamin, M. G.; Motlagh, L.; Maleki, A. MCM-41 Mesoporous Silica: A Highly Efficient and Recoverable Catalyst for Rapid Synthesis of α -Aminonitriles and Imines. *Green Chem. Lett. Rev.* **2018**, *11* (1), 36–46. <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1421269>.
- (42) Haibach, K.; Menner, A.; Powell, R.; Bismarck, A. Tailoring Mechanical Properties of Highly Porous Polymer Foams: Silica Particle Reinforced Polymer Foams via Emulsion Templating. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47* (13), 4513–4519. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.114>.
- (43) Wang, B.; Ang, T. P.; Borgna, A. A Rapid Hard Template Method for the Synthesis of N-Doped Mesoporous Carbon Replicated from TUD-1. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.020>.
- (44) Tao, L.; Zhang, C.; Zhang, J.; Sun, Y.; Li, X.; Yan, K.; Jin, B.; Zhang, Z.; Yang, K. Sensitive Chemiluminescence Immunoassay for Staphylococcal Enterotoxin C1 Based on the Use of Dye-Encapsulated Mesoporous Silica Nanoparticles. *Microchim. Acta* **2016**, *183*, 2163–2168. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1849-9>.
- (45) Santos, S. M. L.; Cecilia, J. A.; Vilarrasa-García, E.; Silva Junior, I. J.; Rodríguez-Castellón, E.; Azevedo, D. C. S. The Effect of Structure Modifying Agents in the SBA-15 for Its Application in the Biomolecules Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *232*, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.004>.

- (46) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- (47) Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; Ed. G. Kickelbick, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527610495>.
- (48) Klet, R. C.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Gallagher, J. R.; Stalzer, M. M.; Miller, J. T.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Marks, T. J.; Cramer, C. J.; Delferro, M.; Farha, O. K. Single-Site Organozirconium Catalyst Embedded in a Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (50), 15680–15683. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11350>.
- (49) Rasero-Almansa, A. M.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Zirconium Materials from Mixed Dicarboxylate Linkers: Enhancing the Stability for Catalytic Applications. *ChemCatChem* **2014**, *6* (12), 3426–3433. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402546>.
- (50) Yang, J.; Yang, Y.-W. Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Small* **2020**, *16* (10), 1906846. <https://doi.org/10.1002/sml.201906846>.
- (51) Jiao, L.; Wang, Y.; Jiang, H. L.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1703663. <https://doi.org/10.1002/adma.201703663>.
- (52) 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. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (32), 9789–9795. <https://doi.org/10.1002/chem.201000278>.
- (53) Yang, F.; Zhao, P.; Hua, X.; Luo, W.; Cheng, G.; Xing, W.; Chen, S. A Cobalt-Based Hybrid Electrocatalyst Derived from a Carbon Nanotube Inserted Metal–Organic Framework for Efficient Water-Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 16057–16063. <https://doi.org/10.1039/c6ta05829a>.
- (54) Gutierrez, M.; Cohen, B.; Sánchez, F.; Douhal, A. Photochemistry of Zr-Based MOFs: Ligand-to-Cluster Charge Transfer, Energy Transfer and Excimer Formation, What Else Is There? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27761–27774. <https://doi.org/10.1039/c6cp03791g>.
- (55) Liu, X. W.; Gu, Y. M.; Sun, T. J.; Guo, Y.; Wei, X. L.; Zhao, S. S.; Wang, S. D. Water Resistant and Flexible MOF Materials for Highly Efficient Separation of Methane from Nitrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (44), 20392–20400. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03566>.
- (56) Yang, X.; Xu, Q. Bimetallic Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (4), 1450–1455. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00166>.
- (57) Emerson, A. J.; Hawes, C. S.; Marshall, M.; Knowles, G. P.; Chaffee, A. L.; Batten, S. R.; Turner, D. R. High-Connectivity Approach to a Hydrolytically Stable Metal–Organic Framework for CO₂ Capture from Flue Gas. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (19),

- 6614–6618. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03060>.
- (58) Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S. Chapter 1. Emergence of Metal-Organic Frameworks. In *Introduction to Reticular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2019; pp 1–27. <https://doi.org/10.1002/9783527821099.ch1>.
- (59) Liras, M.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Conjugated Microporous Polymers Incorporating BODIPY Moieties as Light-Emitting Materials and Recyclable Visible-Light Photocatalysts. *Macromolecules* **2016**, *49* (5), 1666–1673. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02511>.
- (60) Yuan, K.; Liu, C.; Han, J.; Yu, G.; Wang, J.; Duan, H.; Wang, Z.; Jian, X. Phthalazinone Structure-Based Covalent Triazine Frameworks and Their Gas Adsorption and Separation Properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12009–12020. <https://doi.org/10.1039/C5RA23148E>.
- (61) Lee, J. M.; Wu, T.; Alston, B. M.; Briggs, M. E.; Hasell, T.; Hu, C.; Cooper, A. I. Porosity-Engineered Carbons for Supercapacitive Energy Storage Using Conjugated Microporous Polymer Precursors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7665–7673. <https://doi.org/10.1039/c6ta02319c>.
- (62) Luo, Q.; Zhao, C.; Liu, G.; Ren, H. A Porous Aromatic Framework Constructed from Benzene Rings Has a High Adsorption Capacity for Perfluorooctane Sulfonate. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20311. <https://doi.org/10.1038/srep20311>.
- (63) Lee, J. S. M.; Cooper, A. I. Advances in Conjugated Microporous Polymers. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (4), 2171–2214. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00399>.
- (64) Rogozhin, S. V.; Davankov, V. A.; Tsyurupa, M. P. USSR 299165, 1969.
- (65) Davankov, V. A.; Timofeeva, G. I.; Ilyin, M. M.; Tsyurupa, M. P. Formation of Regular Clusters through Self-association of Intramolecularly Hypercrosslinked Polystyrene-type Nanosponges. *Polym. Chem.* **1997**, *35* (17), 3847–3852. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199712\)35:17<3847::AID-POLA23>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199712)35:17<3847::AID-POLA23>3.0.CO;2-C).
- (66) Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. Microporous Organic Polymers for Methane Storage. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (10), 1916–1921. <https://doi.org/10.1002/adma.200702397>.
- (67) Li, B.; Gong, R.; Wang, W.; Huang, X.; Zhang, W.; Li, H.; Hu, C.; Tan, B. A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2410–2414. <https://doi.org/10.1021/ma200630s>.
- (68) Fontanals, N.; Manesiotis, P.; Sherrington, D. C.; Cormack, P. A. G. Synthesis of Spherical Ultra-High-Surface-Area Monodisperse Amphipathic Polymer Sponges in the Low-Micrometer Size Range. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (7), 1298–1302. <https://doi.org/10.1002/adma.200702237>.
- (69) Wu, D.; Hui, C. M.; Dong, H.; Pietrasik, J.; Ryu, H. J.; Li, Z.; Matyjaszewski, K. Nanoporous Polystyrene and Carbon Materials with Core-Shell Nanosphere-

- Interconnected Network Structure. *Macromolecules* **2011**, *44* (15), 5846–5849. <https://doi.org/10.1021/ma2013207>.
- (70) Wang, H.; Bai, H.; Li, L. Hierarchically Porous Polystyrene Membranes Fabricated via a CO₂-Expanded Liquid Selective Swelling and in Situ Hyper-Cross-Linking Method. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 68639–68645. <https://doi.org/10.1039/C5RA12438G>.
- (71) Saeed, A. M.; Wisner, C. A.; Donthula, S.; Far, H. M.; Sotiriou-leventis, C.; Leventis, N. Reuseable Monolithic Nanoporous Graphite-Supported Nanocatalysts (Fe, Au, Pt, Pd, Ni, and Rh) from Pyrolysis and Galvanic Transmetalation of Ferrocene-Based Polyamide Aerogels. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4867–4877. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02364>.
- (72) Li, R.; Wang, Z. J.; Wang, L.; Ma, B. C.; Ghasimi, S.; Lu, H.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. Photocatalytic Selective Bromination of Electron-Rich Aromatic Compounds Using Microporous Organic Polymers with Visible Light. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 1113–1121. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02490>.
- (73) Zhang, H.; Xiong, L.; He, Z.; Zhong, A.; Wang, T.; Xu, Y.; Zhou, M.; Huang, K. Functionalized Microporous Organic Nanotube Networks as a New Platform for Highly Efficient Heterogeneous Catalysis. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4975–4982. <https://doi.org/10.1039/c6py01052k>.
- (74) Zhang, H.; Xiong, L.; He, Z.; Zhong, A.; Wang, T.; Xu, Y.; Huang, K. Microporous Organic Nanotube Network Supported Acid and Base Catalyst System for One-Pot Cascade Reactions. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7282–7285. <https://doi.org/10.1039/c6nj01457g>.
- (75) Svec, F. Quest for Organic Polymer-Based Monolithic Columns Affording Enhanced Efficiency in High Performance Liquid Chromatography Separations of Small Molecules in Isocratic Mode. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1228*, 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.019>.
- (76) Martín, C. F.; Stöckel, E.; Clowes, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Hypercrosslinked Organic Polymer Networks as Potential Adsorbents for Pre-Combustion CO₂ Capture. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5475–5483. <https://doi.org/10.1039/c0jm03534c>.
- (77) Qiao, Z.; Chai, S.; Nelson, K.; Bi, Z.; Chen, J.; Mahurin, S. M. Polymeric Molecular Sieve Membranes via In Situ Cross-Linking of Non-Porous Polymer Membrane Templates. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3705. <https://doi.org/10.1038/ncomms4705>.
- (78) Germain, J.; Hradil, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F. High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (18), 4430–4435. <https://doi.org/10.1021/cm061186p>.
- (79) Li, B.; Yang, X.; Xia, L.; Majeed, M. I.; Tan, B. Hollow Microporous Organic Capsules. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2128. <https://doi.org/10.1038/srep02128>.
- (80) Pan, L.; Chen, Q.; Zhu, J. H.; Yu, J. G.; He, Y. J.; Han, B. H. Hypercrosslinked Porous Polycarbazoles via One-Step Oxidative Coupling Reaction and Friedel-

- Crafts Alkylation. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2478–2487. <https://doi.org/10.1039/c4py01797h>.
- (81) McKeown, N. B. Polymers of Intrinsic Microporosity. *ISRN Mater. Sci.* **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.5402/2012/513986>.
- (82) Mckeown, N. B.; Budd, P. M. Phthalocyanine-Based Nanoporous Network Polymers. *Chem. Commun.* **2002**, 2780–2781. <https://doi.org/10.1039/B207642J>.
- (83) Mckeown, N. B.; Hanif, S.; Msayib, K.; Tattershall, C. E.; Budd, P. M. Porphyrin-Based Nanoporous Network Polymers. *Chem. Commun.* **2002**, 2782–2783. <https://doi.org/10.1039/B208702M>.
- (84) Scherf, U. Ladder-Type Materials. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864. <https://doi.org/10.1039/A900447E>.
- (85) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymer Nanosieve Membranes for CO₂-Capture Applications. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 372–375. <https://doi.org/10.1038/nmat2989>.
- (86) Fritsch, D.; Merten, P.; Heinrich, K.; Lazar, M.; Priske, M. High Performance Organic Solvent Nanofiltration Membranes: Development and Thorough Testing of Thin Film Composite Membranes Made of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs). *J. Memb. Sci.* **2012**, *401–402*, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.008>.
- (87) Tang, Q.; Jiang, G.; Zhao, Q. Efficient Organic Pollutant Degradation under Visible-Light Using Functional Polymers of Intrinsic Microporosity. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5383–5393. <https://doi.org/10.1039/C9CY01338E>.
- (88) Wang, Y.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Turnbull, G. A.; Samuel, I. D. W. Laser Chemosensor with Rapid Responsivity and Inherent Memory Based on a Polymer of Intrinsic Microporosity. *Sensors* **2011**, *11* (3), 2478–2487. <https://doi.org/10.3390/s110302478>.
- (89) Ghanem, B. S. A Facile Synthesis of a Novel Triptycene-Containing A–B Monomer: Precursor to Polymers of Intrinsic Microporosity. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 96–98. <https://doi.org/10.1039/c1py00423a>.
- (90) 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. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8574–8578. <https://doi.org/10.1002/anie.200701595>.
- (91) Lee, J. J.; Lee, T. S. Synthesis of Conjugated Microporous Polymer-Based Fluorescent “Turn-off” Sensor for Selective Detection of Picric Acid. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2019**, *686* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1645471>.
- (92) Mu, P.; Sun, H.; Zang, J.; Zhu, Z.; Liang, W.; Yu, F.; Chen, L.; Li, A. Facile Tuning the Morphology and Porosity of a Superwetting Conjugated Microporous Polymers. *React. Funct. Polym.* **2016**, *106*, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.009>.

- (93) Schmidt, J.; Werner, M.; Thomas, A. Conjugated Microporous Polymer Networks via Yamamoto Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4426–4429. <https://doi.org/10.1021/ma9005473>.
- (94) Sun, L.; Liang, Z.; Yu, J.; Xu, R. Luminescent Microporous Organic Polymers Containing the 1,3,5-Tri(4-Ethenylphenyl)Benzene Unit Constructed by Heck Coupling Reaction. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1932–1938. <https://doi.org/10.1039/c2py21034g>.
- (95) Li, A.; Sun, H. X.; Tan, D. Z.; Fan, W. J.; Wen, S. H.; Qing, X. J.; Li, G. X.; Li, S. Y.; Deng, W. Q. Superhydrophobic Conjugated Microporous Polymers for Separation and Adsorption. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2062–2065. <https://doi.org/10.1039/c1ee01092a>.
- (96) Geng, T.; Chen, G.; Ma, L.; Zhang, C.; Zhang, W.; Xu, H. The Spirobifluorene-Based Fluorescent Conjugated Microporous Polymers for Reversible Adsorbing Iodine, Fluorescent Sensing Iodine and Nitroaromatic Compounds. *Eur. Polym. J.* **2019**, *115*, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.047>.
- (97) Rabbani, M. G.; Sekizkardes, A. K.; El-Kadri, O. M.; Kaafarani, B. R.; El-Kaderi, H. M. Pyrene-Directed Growth of Nanoporous Benzimidazole-Linked Nanofibers and Their Application to Selective CO₂ Capture and Separation. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25409–25417. <https://doi.org/10.1039/c2jm34922a>.
- (98) Kou, Y.; Xu, Y.; Guo, Z.; Jiang, D. Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused π -Conjugated Microporous Framework. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (37), 8753–8757. <https://doi.org/10.1002/anie.201103493>.
- (99) Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D.-J. Microporous Polyphenylenes with Tunable Pore Size for Hydrogen Storage. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4547–4549. <https://doi.org/10.1039/c0cc00235f>.
- (100) Jiang, J. X.; Su, F.; Niu, H.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. Conjugated Microporous Poly(Phenylene Butadiynylene)S. *Chem. Commun.* **2008**, 486–488. <https://doi.org/10.1039/b715563h>.
- (101) Wang, S.; Liu, Y.; Yu, Y.; Du, J.; Cui, Y.; Song, X.; Liang, Z. Conjugated Microporous Polymers Based on Biphenylene for CO₂ Adsorption and Luminescence Detection of Nitroaromatic Compounds. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 9482–9487. <https://doi.org/10.1039/c8nj01306c>.
- (102) Zhi, Y.; Yao, Z.; Jiang, W.; Xia, H.; Shi, Z.; Mu, Y.; Liu, X. Conjugated Microporous Polymers as Heterogeneous Photocatalysts for Efficient Degradation of a Mustard-Gas Simulant. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (41), 37578–37585. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10958>.
- (103) Venkata Rao, K.; Haldar, R.; Maji, T. K.; George, S. J. Dynamic, Conjugated Microporous Polymers: Visible Light Harvesting via Guest-Responsive Reversible Swelling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 156–163. <https://doi.org/10.1039/c5cp05052a>.
- (104) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks

- Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (18), 3450–3453. <https://doi.org/10.1002/anie.200705710>.
- (105) Liu, M.; Guo, L.; Jin, S.; Tan, B. Covalent Triazine Frameworks: Synthesis and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5153–5172. <https://doi.org/10.1039/C8TA12442F>.
- (106) Tahir, N.; Krishnaraj, C.; Leus, K.; Van Der Voort, P. Development of Covalent Triazine Frameworks as Heterogeneous Catalytic Supports. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (8), 1326. <https://doi.org/10.3390/polym11081326>.
- (107) Li, L.; Fang, W.; Zhang, P.; Bi, J.; He, Y.; Wang, J.; Su, W. Sulfur-Doped Covalent Triazine-Based Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water under Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12402–12406. <https://doi.org/10.1039/c6ta04711d>.
- (108) Du, J.; Cui, Y.; Liu, Y.; Krishna, R.; Yu, Y.; Wang, S.; Zhang, C.; Song, X.; Liang, Z. Preparation of Benzodiiimidazole-Containing Covalent Triazine Frameworks for Enhanced Selective CO₂ Capture and Separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *276*, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.001>.
- (109) Zhu, H.; Lin, W.; Li, Q.; Hu, Y.; Guo, S.; Wang, C.; Yan, F. Bipyridinium-Based Ionic Covalent Triazine Frameworks for CO₂, SO₂, and NO Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (7), 8614–8621. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15903>.
- (110) Wang, G.; Leus, K.; Zhao, S.; Van Der Voort, P. Newly Designed Covalent Triazine Framework Based on Novel N-Heteroaromatic Building Blocks for Efficient CO₂ and H₂ Capture and Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (1), 1244–1249. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16239>.
- (111) Bhanja, P.; Bhunia, K.; Das, S. K.; Pradhan, D.; Kimura, R.; Hijikata, Y.; Irlle, S.; Bhaumik, A. A New Triazine-Based Covalent Organic Framework for High-Performance Capacitive Energy Storage. *ChemSusChem* **2017**, *10* (5), 921–929. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601571>.
- (112) He, J.; Xu, F.; Hu, J.; Wang, S.; Hou, X.; Long, Z. Covalent Triazine Framework-1: A Novel Oxidase and Peroxidase Mimic. *Microchem. J.* **2017**, *135*, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.009>.
- (113) Ben, T.; Pei, C.; Zhang, D.; Xu, J.; Deng, F.; Qiu, S. Environmental Science Gas Storage in Porous Aromatic Frameworks (PAFs). *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991–3999. <https://doi.org/10.1039/c1ee01222c>.
- (114) Yuan, R.; Ren, H.; He, H.; Jiang, L.; Zhu, G. Targeted Synthesis of Porous Aromatic Frameworks with Stimuli-Responsive Adsorption Properties. *Sci. China Mater.* **2015**, *58*, 38–43. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0023-8>.
- (115) Zhang, L.; Sun, J. S.; Sun, F.; Chen, P.; Liu, J.; Zhu, G. Facile Synthesis of Ultrastable Porous Aromatic Frameworks by Suzuki–Miyaura Coupling Reaction for Adsorption Removal of Organic Dyes. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25* (15), 3903–3908. <https://doi.org/10.1002/chem.201805713>.
- (116) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; 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. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>.
- (117) Wei, W.; Ye, Y.; Fuxing, S. U. N.; Ming, Z.; Hao, R. E. N.; Guangshan, Z. H. U. Novel Porous Aromatic Framework with Excellent Separation Capability of CO₂ in N₂ or CH₄. *Chem. Res. Chinese Univ.* **2014**, *30*, 1018–1021. <https://doi.org/10.1007/s40242-014-4100-4>.
- (118) Wu, X.; Wang, R.; Yang, H.; Wang, W.; Cai, W.; Li, Q. Ultrahigh Hydrogen Storage Capacity of Novel Porous Aromatic Frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10724–10729. <https://doi.org/10.1039/C5TA01290B>.
- (119) Kulikov, L. A.; Akopyan, A. V.; Polikarpova, P. D.; Zolotukhina, A. V.; Maximov, A. L.; Anisimov, A. V.; Karakhanov, E. A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (45), 20562–20572. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04076>.
- (120) Das, S.; Heasman, P.; Ben, T.; Qiu, S. Porous Organic Materials: Strategic Design and Structure-Function Correlation. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1515–1563. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00439>.
- (121) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310* (5751), 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>.
- (122) Li, Y.; Chen, W.; Gao, R.; Zhao, Z.; Zhang, T.; Xing, G.; Chen, L. 2D Covalent Organic Frameworks with Built-in Amide Active Sites for Efficient Heterogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14538–14541. <https://doi.org/10.1039/c9cc07500c>.
- (123) Duan, K.; Wang, J.; Zhang, Y.; Liu, J. Covalent Organic Frameworks (COFs) Functionalized Mixed Matrix Membrane for Effective CO₂/N₂ Separation. *J. Memb. Sci.* **2019**, *572*, 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.054>.
- (124) Gao, Q.; Li, X.; Ning, G.; Xu, H.; Liu, C.; Tian, B.; Tang, W.; Loh, K. P. Covalent Organic Framework with Frustrated Bonding Network for Enhanced Carbon Dioxide Storage. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (5), 1762–1768. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00117>.
- (125) Wang, L.; Xie, Y.; Yang, Y.; Liang, H.; Wang, L.; Song, Y. Electroactive Covalent Organic Frameworks / Carbon Nanotubes Composites for Electrochemical Sensing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (2), 1412–1419. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02257>.
- (126) Libin, W.; Hu, X. Recent Advances in Porous Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13* (12), 1518–1529. <https://doi.org/10.1002/asia.201800553>.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es la síntesis de materiales orgánicos porosos con centros fotoactivos o quirales para su aplicación en catálisis heterogeneizada en procesos fotoquímicos o enantioselectivos. El trabajo se desarrolla en función de unos objetivos generales y específicos que se indican a continuación.

2.1. Objetivos generales

- Utilizar métodos de síntesis alternativos como la síntesis asistida por microondas con el fin de reducir los tiempos de reacción minimizando así el gasto energético.
- Preparar materiales que puedan emplearse en catálisis heterogénea para poder beneficiarse de las ventajas que presenta la misma como pueden ser su fácil separación, reciclabilidad y estabilidad térmica entre otras.
- Aprovechar la capacidad de determinadas moléculas para absorber la luz en la región visible del espectro electromagnético para poder llevar a cabo reacciones fotocatalíticas.
- Obtener productos enantioméricamente puros de manera selectiva reduciendo la generación de subproductos en el medio de reacción.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nuevas moléculas derivadas del imidazol que actúen como ligandos fotoquímicamente activos y formar complejos metálicos de rutenio basados en dichos ligandos.
- Emplear todos ellos como fotocatalizadores solubles en catálisis homogénea con el fin de optimizar las condiciones para la reacción modelo aza-Henry.
- Obtener una familia de monómeros y co-monómeros aromáticos que contengan en sus extremos halógenos, ácidos borónicos o grupos alquino.
- Utilizar los monómeros y co-monómeros como espaciadores orgánicos para construir nuevos polímeros orgánicos porosos (POPs) mediante acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura o Sonogashira-Hagihara.
- Inmovilizar los ligandos fotoactivos previamente sintetizados sobre los nuevos materiales poliméricos porosos mediante funcionalización.

- Aplicar estos fotocatalizadores sólidos en catálisis heterogeneizada en la reacción aza-Henry de formación de nuevos enlaces carbono-carbono inducidos por la luz.
- Recuperar, reciclar y reutilizar los materiales fotoactivos.
- Sintetizar y caracterizar un conjunto de organocatalizadores quirales basados en 1,1'-binaftilo-2,2'-diol (BINOL) con sustituyentes alquilo (adamantilo y *terc*-butilo).
- Derivatizar los grupos hidroxilo con ácido fosfórico y formar el posterior complejo metálico de dirodio para su aplicación en catálisis asimétrica homogénea.
- Inmovilizar los nuevos compuestos solubles derivados de BINOL en una red polimérica porosa formada por acoplamiento de tipo Suzuki-Miyaura y estudiar su comportamiento en la reacción de adición enantioselectiva de dietilcinc a benzaldehído.
- Post-funcionalizar los grupos hidroxilo incorporados en la red polimérica para obtener ácidos fosfóricos y ensayar su efectividad en reacciones de ciclación y transferencia de hidrógeno.
- Obtener sus correspondientes complejos metálicos con el fin de emplearlos en la reacción de ciclopropanación de estireno como reacción modelo.
- Recuperar los sólidos después del proceso catalítico y reutilizarlos de nuevo en las reacciones modelo.

Capítulo 3

Fotocatalizadores solubles e
inmovilizados sobre POPs basados en
ligandos fenantrenoimidazol.
Aplicación en fotocatálisis

3.1. Introducción

Los fotocatalizadores homogéneos eficientes basados en complejos de metales de transición inorgánicos como Ru, Ir, Cr y Cu¹⁻³ tienen desventajas tales como alto coste, toxicidad o inestabilidad. Por ello, los catalizadores fotoredox basados en compuestos orgánicos (acridinio, eosina Y, rosa de Bengala, etc.) se han utilizado como sustitutos de los complejos metálicos para los procesos fotocatalíticos de oxidación-reducción.⁴ Sin embargo, la catálisis fotoredox homogénea generalmente requiere altas cargas de catalizador y resulta difícil separarlo del producto y recuperarlo del medio de reacción. El uso de catalizadores heterogeneizados es una opción prometedora para resolver algunos de estos problemas.

Actualmente los POPs han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones como su capacidad para almacenar energía, propiedades catalíticas y adsorción de gases entre otras.⁵⁻¹⁰ Más concretamente, los POPs se han estudiado como fotocatalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros orgánicos,¹¹ acoplamiento oxidativo fotocatalítico de aminas,^{12,13} formación de enlaces carbono-carbono,¹⁴⁻¹⁷ generación de hidrógeno inducido por la luz^{18,19} o dehalogenación de α -bromoacetofenonas.²⁰

Dentro del conjunto que forman los polímeros orgánicos porosos, esta tesis se centra principalmente en la preparación de dos clases en concreto, los PAFs y los CMPs. Los PAFs se caracterizan por poseer redes poliméricas rígidas y altos valores de área específica. Se pueden funcionalizar con facilidad a partir de los monómeros iniciales o mediante modificación posterior. La fortaleza de las uniones carbono-carbono dentro de la red les otorgan alta estabilidad térmica y química. Los CMPs aportan una conjugación π extendida y una alta estabilidad química y térmica. Esto les confiere propiedades fotofísicas y electrónicas versátiles y ventajas importantes para la captación de luz y aplicaciones fotocatalíticas heterogéneas.^{21,22} Se han logrado importantes avances en la síntesis y aplicaciones de CMPs²²⁻²⁵ como una alternativa potencial libre de metales a los fotocatalizadores moleculares tradicionales debido a su alta estabilidad térmica y química y a su no toxicidad (ausencia de metal). Ambos se pueden obtener fácilmente mediante formación de enlaces carbono-carbono por unión de distintas moléculas orgánicas que actúan como espaciadores.^{13,26-29}

Las reacciones de acoplamiento deshidrogenativo tienen una gran importancia en la obtención de nuevos enlaces carbono-carbono. En la industria, se emplean colorantes orgánicos solubles^{30,31} o catalizadores de metales de transición nobles (basados en rutenio)³² pero presentan problemas de recuperación del catalizador del medio de reacción y alto coste, respectivamente. Para resolver estos problemas, los catalizadores heterogenizados representan una alternativa interesante. La reacción de aza-Henry usando 2-fenil-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina y nitrometano como sustratos modelo³³⁻³⁵ se utilizará para validar la aplicabilidad de los materiales con centros fotoactivos fenantrenoimidazol como fotocatalizadores.

La reacción aza-Henry de formación de enlaces carbono-carbono a través de un proceso de dehidrogenación es una de las transformaciones fotocatalíticas más estudiadas y una muy buena prueba de la actividad catalítica frente a diversos catalizadores.³⁶ Recientemente se han conseguido importantes progresos en reacciones promovidas por luz visible empleando catalizadores homogéneos.³⁷⁻³⁹ Se han reportado distintos ejemplos como excelentes fotocatalizadores para reacciones del tipo aza-Henry incorporando en su matriz polimérica complejos de Ru(bpy)₃,⁴⁰ iridio ciclometalado(III)¹⁶ o unidades libres de metales como BODIPYs,³⁷ rosa de bengala, espirobisfluoreno o colorantes de pireno.^{18,41} Los derivados basados en fenantrenoimidazol también han sido muy estudiados debido a su síntesis simple y económica, propiedades fotofísicas, estabilidad térmica y excelente eficiencia de luminiscencia.⁴² La funcionalización de moléculas orgánicas con los sustituyentes apropiados es muy importante desde el punto de vista sintético puesto que se pueden modificar muchas de las propiedades químicas y estructurales de los compuestos orgánicos e inorgánicos.⁴³⁻⁴⁵

En este capítulo se presenta la preparación de distintos POPs conjugados constituidos por unión covalente entre una matriz polimérica y derivados de fluorofenantrenoimidazol así como sus correspondientes complejos de rutenio. Se estudiará para todos ellos su aplicación como fotocatalizadores en la reacción modelo aza-Henry y se prepararán también los modelos solubles para comparar el rendimiento fotocatalítico de sistemas homogéneos y heterogeneizados.

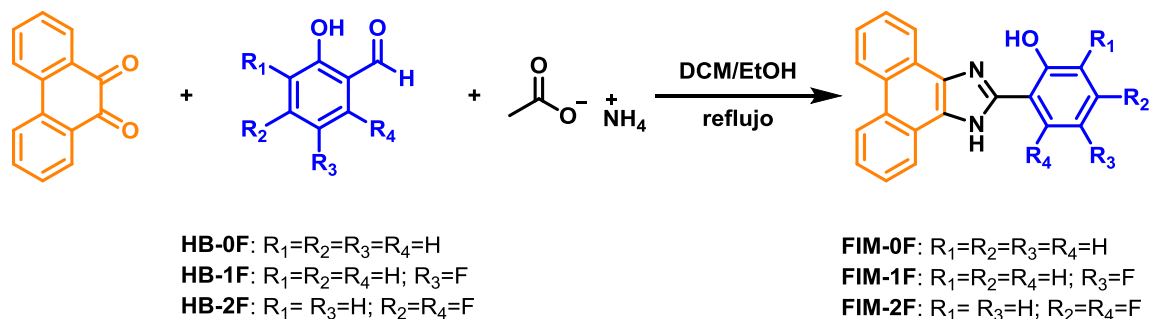
3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Fotocatalizadores solubles

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de tres ligandos fenantrenoimidazol (dos de ellos funcionalizados con átomos de flúor en distintas posiciones) así como sus correspondientes complejos de rutenio. Se utilizarán como modelos catalíticos en fase homogénea para optimizar las condiciones de la reacción aza-Henry.

3.2.1.1. Síntesis de ligandos fenantrenoimidazol (FIMs)

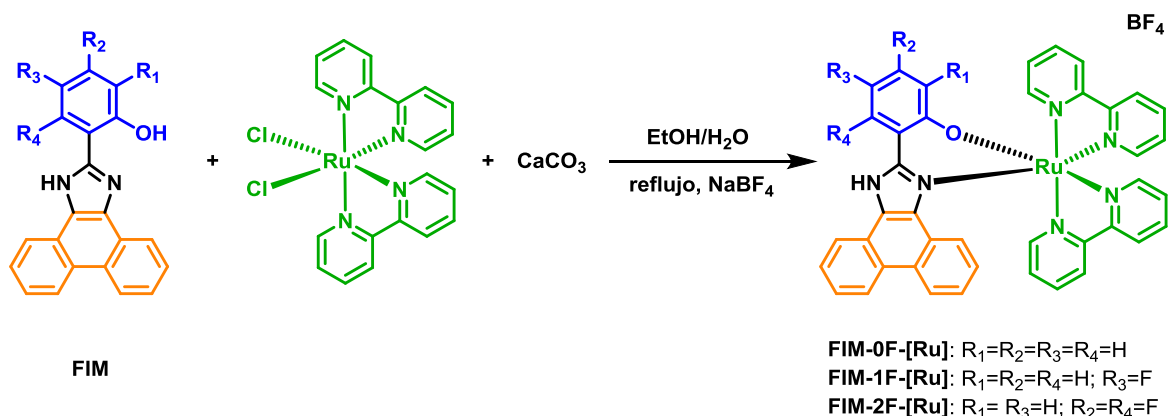
La elección de 2-(1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol-2-il)fenol (en adelante, fenantrenoimidazol-FIM) como centro fotoactivo se debe a tres motivos: i) se conoce que los derivados de 2-(1*H*-imidazol-2-il)fenol tienen un alto rendimiento cuántico de fluorescencia; ii) el grupo NH del imidazol es capaz de formar enlaces de hidrógeno; iii) el grupo OH del anillo fenólico proporciona nuevas posibilidades de conjugación π y de coordinación con metales.⁴⁶ Por otro lado, también es sabido que los colorantes que tienen átomos de flúor unidos al anillo aromático son más resistentes a la oxidación y se activan más eficazmente por la luz que los no fluorados.^{47,48} La síntesis de fenantrenoimidazoles se ha llevado a cabo siguiendo la ruta mostrada en el **Esquema 2.1**^{46,49-51} El proceso tiene lugar en un solo paso mediante dos reacciones consecutivas de condensación. Dichos ligandos se prepararon calentando a reflujo fenantreno-9,10-diona, acetato amónico y el correspondiente hidroxibenzaldehído⁵² en una mezcla de diclorometano/etanol (1:1) en presencia de una cantidad catalítica de ácido acético. Los fenantrenoimidazoles se han obtenido cuantitativamente con buenos rendimientos y se ha confirmado su estructura mediante RMN, MS y FTIR.



Esquema 2.1. Síntesis de ligandos fenantrenoimidazol (FIMs) a partir de sus precursores hidroxibenzaldehído (HBs).

3.2.1.2. Síntesis de complejos Ru-fenantrenoimidazol (FIMs-[Ru])

Se ha descrito recientemente que los complejos de rutenio(II) con ligandos fenantrenoimidazol son utilizados para células electroquímicas emisoras de luz.⁵³ El segundo objetivo de este capítulo es utilizar los fenantrenoimidazoles descritos previamente como ligandos para obtener los complejos de rutenio correspondientes y evaluar el efecto que tienen los sustituyentes fluorados en el anillo de fenilo de los fenantrenoimidazoles sobre la actividad fotocatalítica del complejo de rutenio correspondiente. El **Esquema 3.2**⁵⁴ muestra la síntesis de tres nuevos complejos de rutenio por reacción de los ligandos fenantrenoimidazol (**FIM-0F**, **FIM-1F** y **FIM-2F**) con $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ⁵⁵ en presencia de CaCO_3 . La reacción de sustitución de los dos ligandos cloruro por el ligando fenantrenoimidazol se lleva a cabo a reflujo en una mezcla de etanol/agua en presencia de NaBF_4 para obtener el correspondiente complejo catiónico.



Esquema 3.2. Síntesis de complejos metálicos (**FIMs-[Ru]**) basados en los ligandos fenantrenoimidazol (**FIMs**).

Los nuevos fotocatalizadores se obtienen con buenos rendimientos y se han caracterizado mediante técnicas de FTIR, ^1H , ^{13}C , ^{19}F RMN y MS.

Se realizan los espectros de FTIR tanto para los ligandos libres **FIMs** como para los complejos de rutenio **FIMs-[Ru]** (**Figura 3.1**). Comparando ambos podemos observar el ensanchamiento y aumento de intensidad de la banda comprendida entre 900 y 1200 cm^{-1} poniéndose de manifiesto la unión del ligando fenantrenoimidazol al centro metálico de rutenio. Por otra parte, la banda de absorción IR alrededor de 1100 cm^{-1} correspondiente a la $\nu(\text{B-F})$ confirma la presencia del contraión tetrafluoroborato.

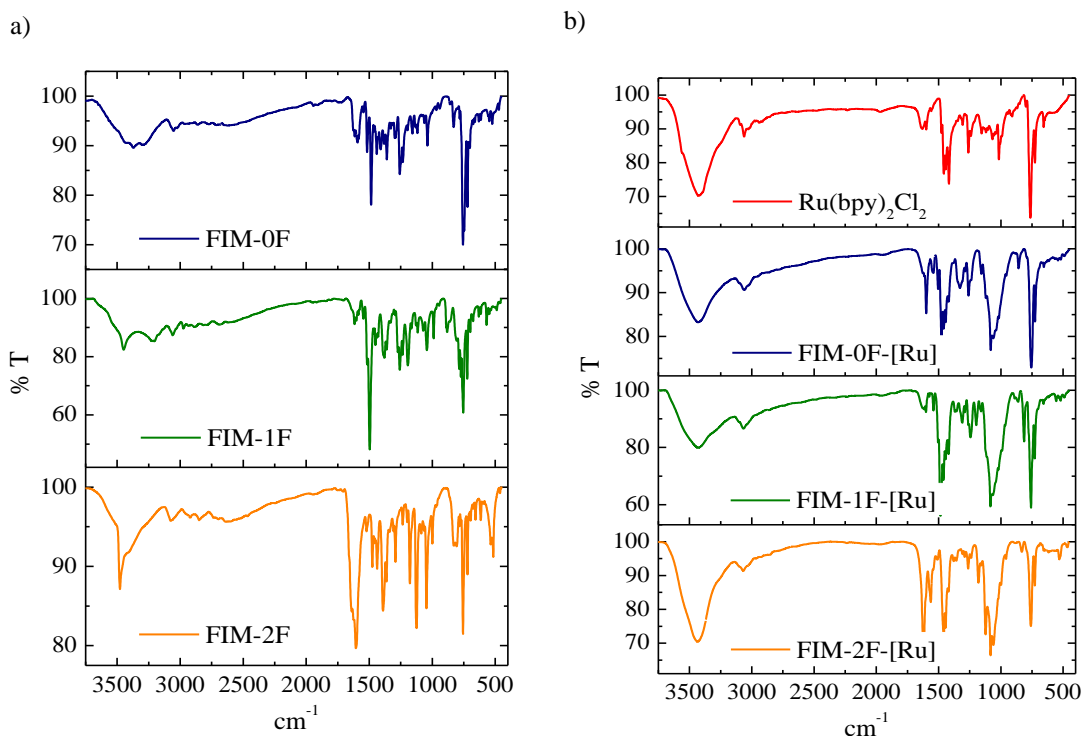


Figura 3.1. Espectros normalizados de FTIR: a) **FIMs**; b) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ y **FIMs-[Ru]**.

Se caracterizan por ^1H RMN los distintos ligandos y complejos metálicos (**Figura 3.2**). Se pueden observar más claramente en la **Figura 3.2a** las señales aromáticas características del fenantreno entre 7,5-8,0 y 8,5-9,0 ppm. Los espectros representados en la **Figura 3.2b** muestran señales aromáticas asociadas tanto al ligando **FIM** como a los ligandos bipyridina confirmándose así la formación de los nuevos complejos metálicos. A modo de ejemplo se presentan los espectros de RMN de ^{13}C y ^{19}F para el ligando **FIM-2F** y su correspondiente complejo metálico **FIM-2F-[Ru]** (**Figura 3.3**) con el fin de aportar más datos que corroborasen su estructura. Se observa un claro cambio en el aumento del número de señales de ^{13}C en la zona aromática del espectro así como un desplazamiento bastante significativo a campos más altos de las señales correspondientes al ^{19}F en el complejo de rutenio debido a que se encuentran más apantallados. Por último, los datos obtenidos por MS fueron consistentes con la fórmula y los datos correspondientes se proporcionan en el apartado experimental.

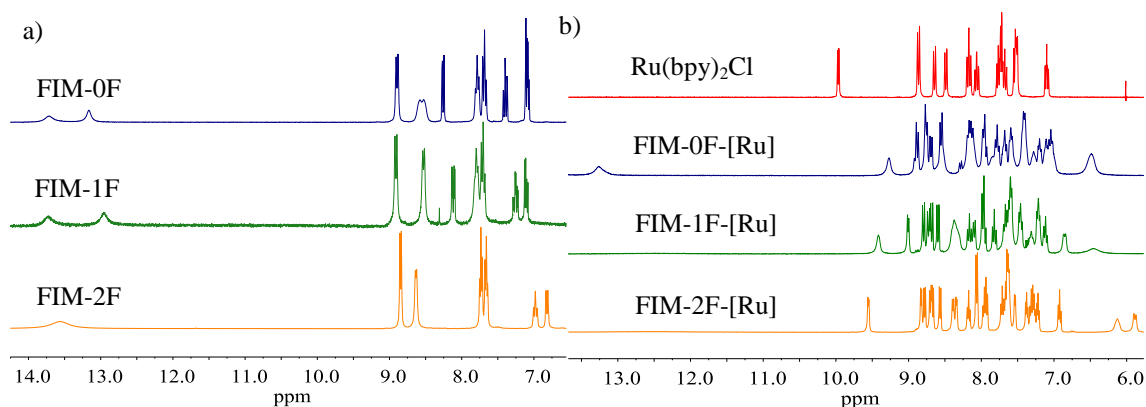


Figura 3.2. Espectros de ^1H RMN: a) **FIMs**; b) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ y **FIMs-[Ru]**.

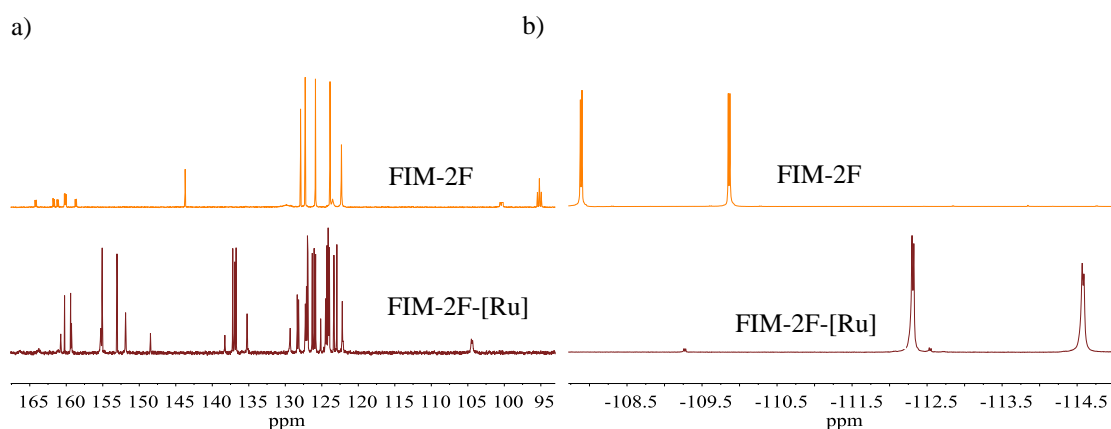


Figura 3.3. Comparativa entre los espectros de RMN de **FIM-2F** y **FIM-2F-[Ru]**: a) ^{13}C ; b) ^{19}F .

La caracterización fotofísica se lleva a cabo mediante la obtención y el análisis de los espectros de absorción UV-Vis y de emisión de fluorescencia. Se registran los espectros de los ligandos libres **FIMs** y de los complejos metálicos **FIMs-[Ru]** utilizando como disolvente ACN a temperatura ambiente.

En los espectros UV-Vis (**Figura 3.4**), se observan bandas intensas de absorción en la región de 240-290 nm asignadas a transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ y una banda débil y ancha asociada a transiciones de transferencia de carga metal ligando $d\pi\text{-}\pi^*$ desplazada hacia el azul con respecto al $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ original.⁵⁶ Todos ellos presentan espectros de absorción similares. La **Figura 3.5** muestra los espectros de emisión obtenidos para ligandos y complejos. Las disoluciones diluidas de los ligandos fenantrenoimidazol y de sus correspondientes complejos de rutenio exhiben en el espectro de fluorescencia máximos de emisión que varían de 430 a 480 nm. Las ligeras variaciones podrían atribuirse a un carácter diferente

de los sustituyentes, afectando el grado de deslocalización de los electrones. Los datos correspondientes obtenidos a partir de su análisis se resumen en la **Tabla A.1**.

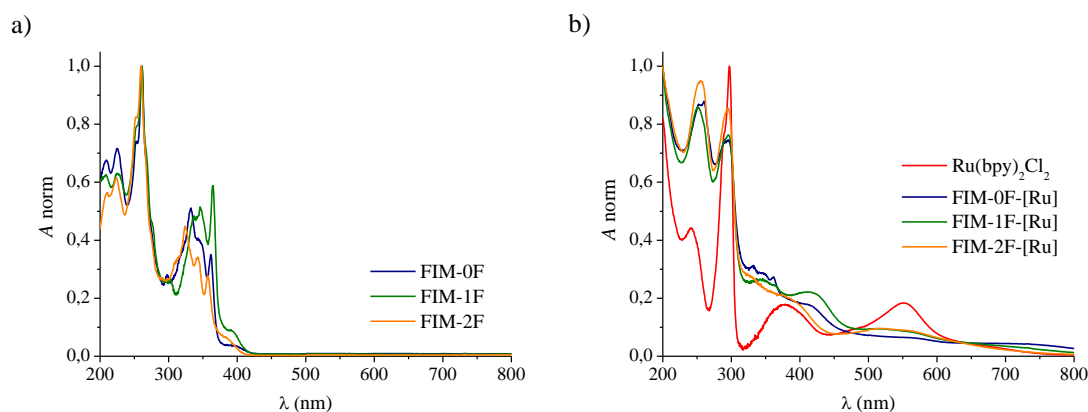


Figura 3.4. Espectros normalizados de absorción: a) **FIMs**; b) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ y **FIMs-[Ru]**.

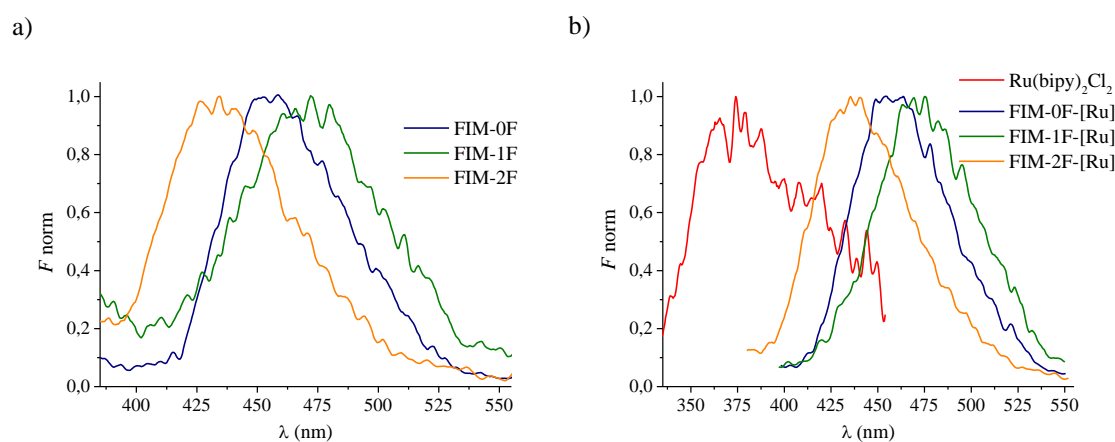


Figura 3.5. Espectros normalizados de emisión: a) **FIMs**; b) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ y **FIMs-[Ru]**.

Las propiedades electroquímicas de los fenantrenoimidazoles y sus correspondientes complejos de rutenio fueron estudiadas por CV en acetonitrilo como disolvente registrando los potenciales entre 0,0 y 1,8 V a 200 mV s^{-1} . Se utilizó Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como electrodo de trabajo y auxiliar. Se encontró que la forma de los voltamperogramas (**Figura 3.6**) era similar para los ligandos y para los complejos. Solo se muestran los procesos de oxidación puesto que no se detectan los fenómenos de reducción para los compuestos estudiados. Los perfiles redox obtenidos para los complejos metálicos **FIMs-[Ru]** muestran un proceso redox atribuido al par $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla A.2**.

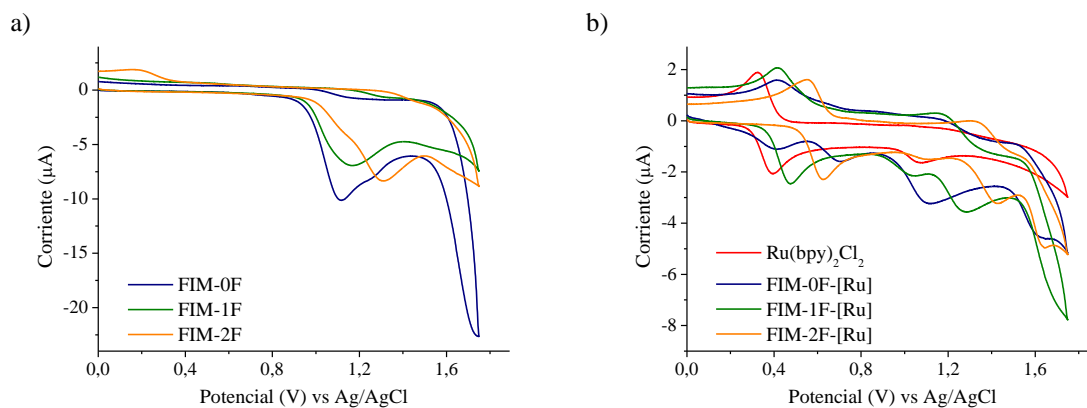


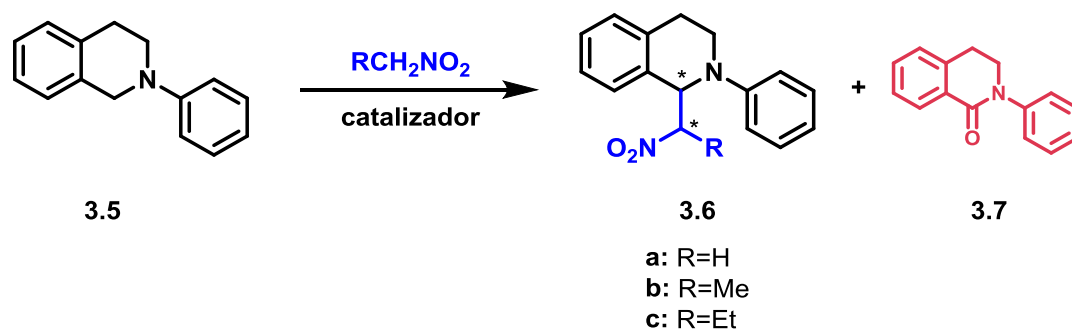
Figura 3.6. Voltamperogramas: a) **FIMs**; b) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ y **FIMs-[Ru]**.

3.2.1.3. Estudio de la actividad catalítica

La actividad fotocatalítica de los sistemas solubles y heterogeneizados se ha evaluado utilizando como modelo la reacción aza-Henry³⁷. En primer lugar se estudió la actividad catalítica de los complejos solubles **FIMs-[Ru]** utilizando como sustratos modelo 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (**3.5**)⁵⁷ y nitrometano para seleccionar el mejor catalizador de la serie (**Tabla 3.1, Entradas 1,4 y 7**). Todos los complejos de rutenio en estas condiciones son fotocatalizadores activos con conversiones entre 92-99%, siendo **FIM-2F-[Ru]** el más efectivo indicándose así el efecto favorable de los dos átomos de flúor en la actividad fotocatalítica.

Se analizó el efecto de la cantidad de catalizador utilizada encontrando que la reacción fue un poco más lenta al aumentar la carga del catalizador (5 y 10% en moles), obteniendo solo 77 y 74% de conversión, respectivamente, después de 72 h (**Tabla 3.1, Entradas 8 y 9**).

Asimismo, se estudió la versatilidad de los distintos catalizadores cuando examinamos el comportamiento de la 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina frente a diferentes nitroalcanos como nitrometano, nitroetano y 1-nitropropano (**Tabla 3.1**). Pudimos confirmar que se obtienen excelentes conversiones (> 92%) y selectividades (> 97%) para todos ellos.

Tabla 3.1. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores solubles para distintos nitroalcanos.^a

Entrada	Catalizador	mmol (%)	R	Conversión ^b (Selectividad) ^c		TOF (h ⁻¹)
				(%)		
				48 h	72 h	
1		1	H	75,3 (98,0)	92,4 (97,8)	0,96
2	FIM-0F-[Ru]	1	Me	69,5 (99,3)	96,5 (98,5)	1,12
3		1	Et	95,9 (98,5)	98,5 (98,5)	1,75
4		1	H	88,0 (98,0)	96,9 (98,2)	1,79
5	FIM-1F-[Ru]	1	Me	56,5 (99,6)	92,9 (98,8)	0,78
6		1	Et	96,1 (98,6)	98,7 (98,5)	1,53
7		1	H	90,4 (99,1)	97,7 (99,1)	2,08
8		5	H	39,4 (97,8)	77,4 (99,4)	0,32
9	FIM-2F-[Ru]	10	H	18,2 (98,8)	73,7 (98,5)	0,14
10		1	Me	97,0 (99,0)	98,2 (97,4)	1,69
11		1	Et	98,0 (98,9)	98,2 (98,6)	1,89

^aCondiciones de reacción: 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (20 mg, 96 μmol, 1 eq.), nitroalcano como reactivo y disolvente (2 mL), luz visible, aerobio, temperatura ambiente. ^bDeterminado por ¹H RMN y MS para el producto mayoritario (**3.6**). ^cMezclas diastereoisoméricas (R = Me, Et) frente al producto minoritario **3.7** (2-fenil-3,4-dihidroisoquinolin-1-(2H)-ona),⁵⁸ determinado por CG.

Para determinar la naturaleza fotoquímica de la reacción se llevaron a cabo diferentes experimentos de control (**Tabla 3.2**). Los experimentos con luz en ausencia de catalizador dieron un 33% de conversión (**Entrada 6**). Por otro lado, solo se detectaron trazas de producto en la oscuridad (**Entrada 3**), lo que indica que tanto la luz como el catalizador son necesarios para promover la transferencia de electrones. Cuando la reacción se lleva a cabo bajo atmósfera de argón, se obtiene el producto con una conversión más baja (59%) después de 48 h (**Entrada 2**), lo que indica el importante papel

del oxígeno para el inicio del ciclo catalítico. La reacción en presencia de ligando libre **FIM-2F** solo produce el 36,6% del producto final deseado (**Entrada 4**).

A la vista de los resultados observados en los experimentos, podemos sugerir el mecanismo de reacción presente en el **Esquema A.9**, que muestra que se necesita catalizador, luz y oxígeno para que la reacción tenga lugar de manera eficiente.³⁷

Tabla 3.2. Experimentos control.^a

Entrada	Catalizador	Conversión (%)		TOF (h ⁻¹)
		48 h	72 h	
1	FIM-2F-[Ru]	90,4	97,7	2,08
2	FIM-2F-[Ru] /argón	59,0	92,1	0,65
3	FIM-2F-[Ru] /sin luz	-	2,0	-
4	FIM-2F	28,6	36,6	0,67
5	Ru(bpy)₂Cl₂	85,8	98,0	1,25
6	-	24,5	33,2	-

^aMismas condiciones de reacción que en **Tabla 3.1**.

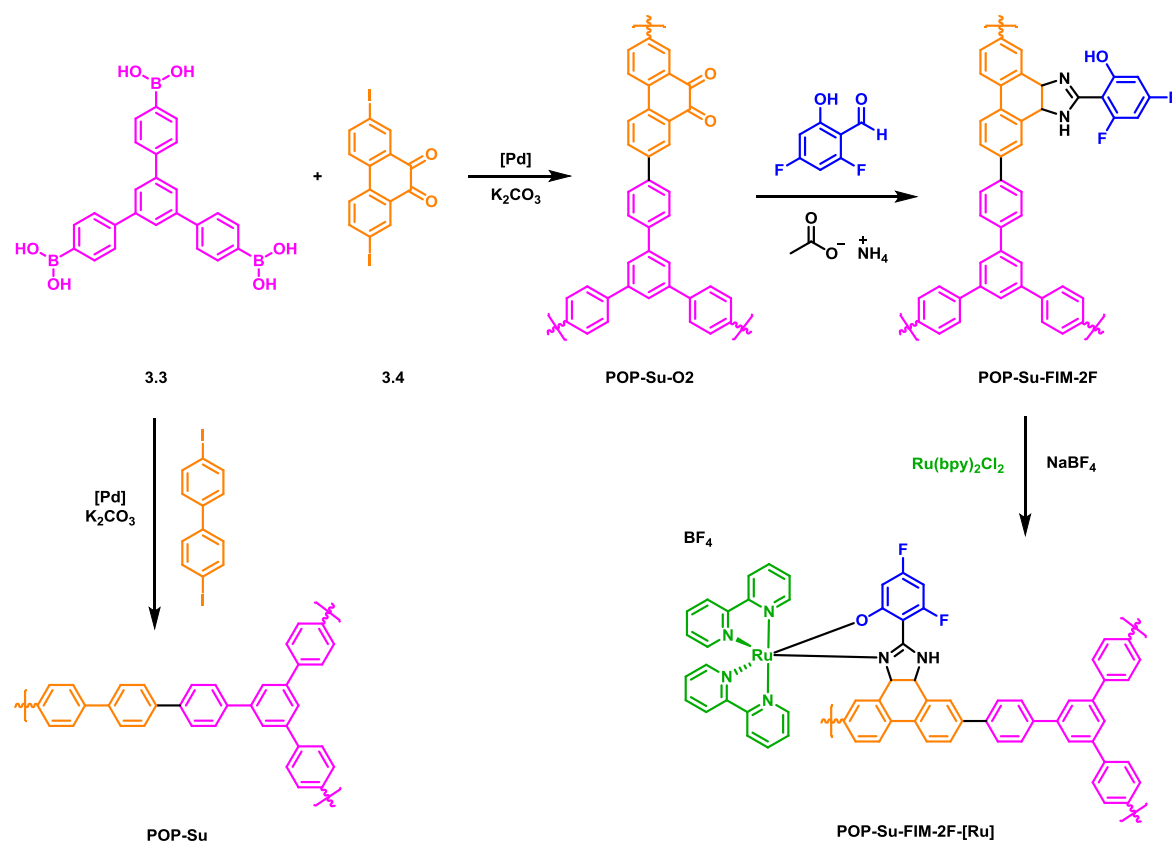
3.2.2. Fotocatalizadores sólidos vía Suzuki-Miyaura

Una vez seleccionado el ligando más fotoactivo, se procede a la preparación de los PAFs para su aplicación en catálisis heterogeneizada. Se estudia el reciclado y la reutilización de los fotocatalizadores sólidos con el fin de evaluar su actividad tras varios ciclos de reacción.

3.2.2.1. Preparación de polímeros orgánicos porosos por acoplamiento Suzuki-Miyaura (POPs-Su)

Los polímeros orgánicos porosos (**POPs-Su**) se han obtenido mediante un acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura como se representa en el **Esquema 3.3**.⁵⁹ La optimización de las condiciones de reacción se lleva a cabo mediante la preparación del modelo soluble 2,7-difenil-9,10-fenantrenoquinona (**Figura A.1**). La síntesis de **POP-Su** y **POP-Su-O2** se llevó a cabo mediante una reacción activada por microondas empleando Pd(dppf)Cl₂ como catalizador bajo atmósfera inerte. Se hace reaccionar el ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico^{60,61} y el correspondiente compuesto diiodado (4,4'-diiodo-1,1'-bifenilo y 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona⁶² respectivamente) en medio básico (K₂CO₃ 2M) y tetrahidrofurano como disolvente. Los residuos de Pd(0) se eliminaron

agitando durante 24 horas una dispersión del material en una disolución acuosa de KCN. Con el fin de mantener la accesibilidad de los reactivos y productos a los centros catalíticos evitando el bloqueo de los poros, **POP-Su-FIM-2F** se obtuvo por reacción posterior de **POP-Su-O2** con exceso de acetato amónico y solo un 20% de 4,6-difluoro-2-hidroxibenzaldehído, de manera similar a su compuesto análogo soluble. La unidad fotoactiva que se ha seleccionado es el 3,5-difluoro-2-(1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol-2-il)fenol (**FIM-2F**) debido a su mejor comportamiento como fotocatalizador homogéneo en la reacción aza-Henry que se discutirá más adelante.



Esquema 3.3. Síntesis de polímeros orgánicos porosos mediante acoplamiento Suzuki-Miyaura (**POPs-Su**).

El correspondiente complejo de rutenio **POP-Su-FIM-2F-[Ru]** se sintetizó siguiendo un método similar a los complejos de rutenio solubles por coordinación del resto imino-fenol con $Ru(bpy)_2Cl_2$ en presencia de $NaBF_4$ (**Esquema 3.3**). El contenido de rutenio medido por espectroscopía ICP-OES fue de 1,3%, correspondiente a $\sim 22\%$ de fenantrenoimidazol coordinado. Se realizaron pruebas de solubilidad en distintos disolventes orgánicos y en agua confirmando que los **POPs-Su** son insolubles en todos ellos.

La caracterización estructural se realizó por ^{13}C RMN en estado sólido y por ATR-FTIR. Analizando el espectro de ^{13}C RMN de **POP-Su-FIM-2F-[Ru]** (**Figura 3.7a**) podemos observar señales anchas entre 100 y 150 ppm debido a átomos de carbono aromáticos y señales débiles a 175 (CO) y 162 ppm (CHO, CF). Los espectros de ATR-FTIR (**Figura 3.7b**) muestran que toda la red polimérica presenta bandas características de las frecuencias de tensión aromáticas C-H hasta 3000 cm^{-1} . La región comprendida entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ muestra bandas fuertes y típicamente estrechas causadas por los modos de flexión fuera del plano C-H (C-HOOP). La doble banda aromática CHOOP se ve en el anillo de fenantreno a 816 cm^{-1} . A excepción de **POP-Su**, todos ellos muestran que la banda característica del núcleo de dicetona no funcionalizado está presente a 1678 cm^{-1} .

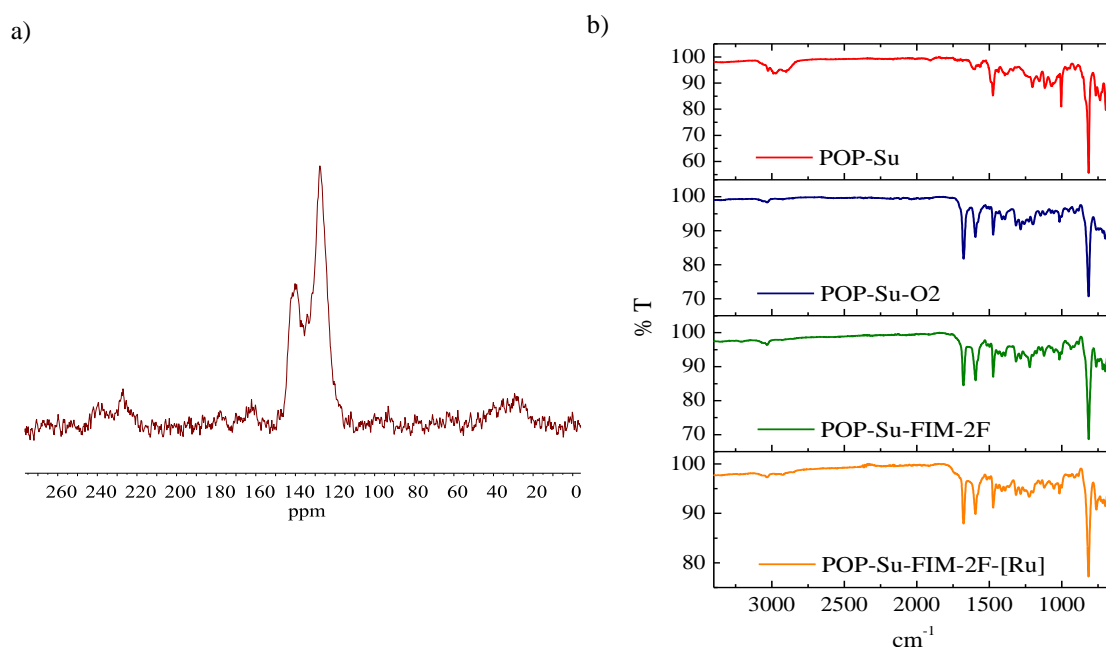


Figura 3.7. a) Espectro de ^{13}C RMN en estado sólido para **POP-Su-FIM-2F-[Ru]**; b) Espectros normalizados de ATR-FTIR para los **POPs-Su**.

Los espectros de absorción y emisión de los distintos materiales se realizaron mediante dispersión de los **POPs-Su** en acetonitrilo y se observó que eran muy similares a los de las disoluciones diluidas de ligandos y complejos metálicos también en acetonitrilo como disolvente. Tal y como se muestra en la **Figura 3.8a**, estos espectros presentan bandas de absorción a 270-290 nm asignadas como $\pi\text{-}\pi^*$ debido al núcleo aromático y la banda débil $d\pi\text{-}\pi^*$ (en **POP-Su-FIM-2F-[Ru]**). Los espectros de emisión tienen una banda centrada a 370-380 nm desplazada al azul con respecto a la respectiva pareja soluble (**Figura 3.8b**).

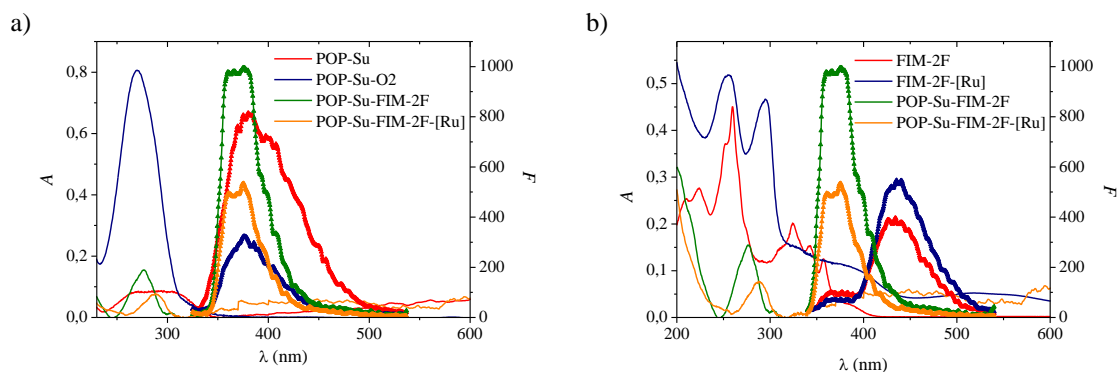


Figura 3.8. a) Espectros de absorción y emisión para los **POPs-Su**; b) Comparativa entre **FIMs** y **POPs-Su-FIM**.

La estabilidad térmica de **POP-Su-FIM-2F** fue analizada por TGA en aire (**Figura 3.9a**). Se ha detectado una pérdida de masa a 395 °C lo que indica su alta estabilidad térmica.

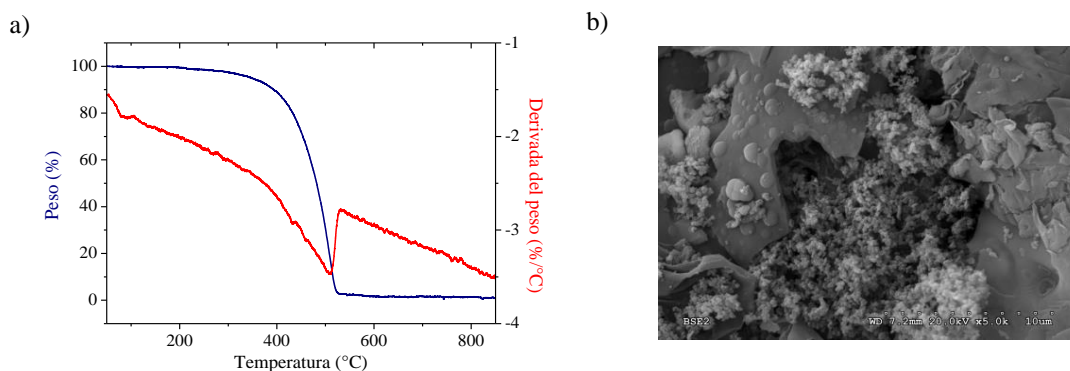


Figura 3.9. **POP-Su-FIM-2F**: a) Termograma; b) Imagen de SEM.

La naturaleza porosa de los **POPs-Su** se estudió mediante mediciones de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (**Figura 3.10a**) y se encontró que el área superficial era de $285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para **POP-Su-FIM-2F** (calculado por el método BET) (**Tabla 3.3, Entrada 3**).

POP-Su-FIM-2F muestra un volumen de poro total derivado del método de diagrama t -plot de $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y la distribución del tamaño de poro (calculada por métodos DFT) reveló que los poros están por debajo de 2,90 nm (**Figura 3.10b**). La post-funcionalización con rutenio(II) parece afectar a la sorción de N_2 probablemente al ocluir los poros disminuyendo el área de superficie BET a $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (**Tabla 3.3, Entrada 4**). Con fines comparativos, hemos preparado también un polímero orgánico poroso simple (**POP-Su**) sin grupos dicetona ni fenantrenoimidazol.

Tabla 3.3. Estudio de las propiedades porosas de los **POPs-Su**.

Entrada	Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamaño de poro (nm) ^c
1	POP-Su	248	0,20	0,40
2	POP-Su-O2	169	0,13	3,20
3	POP-Su-FIM-2F	285	0,21	2,90
4	POP-Su-FIM-2F-[Ru]	49	0,11	8,50

^aCalculado a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^b $P/P_0 = 0,99$. ^cDeterminado por el método N_2 -DFT.

Por último, se observan las propiedades texturales y morfológicas mediante SEM para **POP-Su-FIM-2F** (Figura 3.9b).

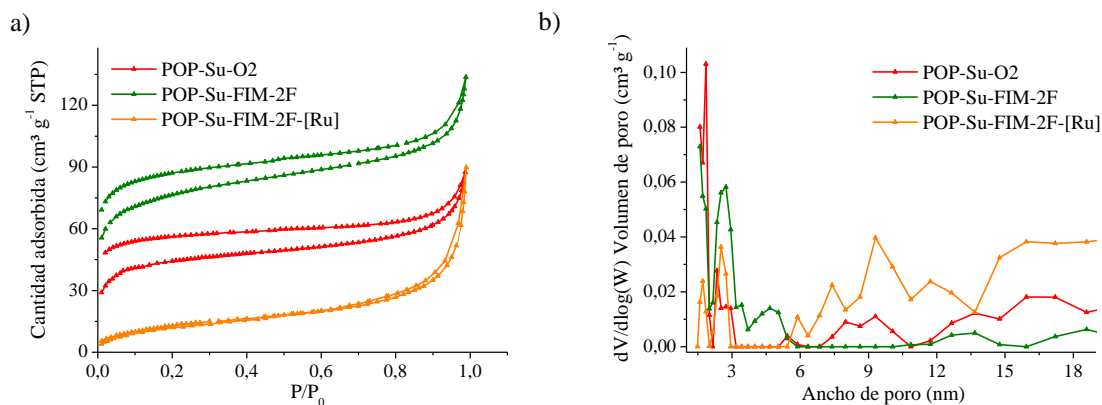


Figura 3.10. a) Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de **POPs-Su** a 77 K; b) Distribución del tamaño de poro por métodos N_2 -DFT de **POPs-Su**.

3.2.2.2. Comportamiento fotocatalítico de los nuevos **POPs-Su**

La evaluación de los nuevos materiales poliméricos como catalizadores se realizó utilizando la misma reacción modelo aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano en las condiciones de reacción optimizadas a partir de los experimentos previos con catalizadores de rutenio solubles (Tabla 3.4). La Tabla 3.4 muestra como **POP-Su-FIM-2F-[Ru]** (solo 1,3% de Ru) es un buen fotocatalizador (Entrada 4). Sin embargo, como se puede ver, **POP-Su-O2** también es un excelente catalizador para esta reacción (Entrada 2) y **POP-Su-FIM-2F**, polímero funcionalizado con un 20% de ligando **FIM-2F**, es el material que mejores resultados ofrece (Entrada 3). Este comportamiento diferente encontrado con respecto a su homólogo en fase homogénea, nos indica el efecto

beneficioso de una extensión de la conjugación en una sola transferencia de electrones y, en consecuencia, una alta actividad fotocatalítica.

Finalmente, tras la repetición de varios experimentos que demuestran la reproducibilidad y estabilidad de los distintos materiales, **POP-Su-FIM-2F**, se recuperó fácilmente de la mezcla de reacción por centrifugación y se reutilizó cuatro veces, como se muestra en la **Figura A.4d**, sin afectar significativamente a la eficiencia catalítica. La disminución de la actividad fotocatalítica puede ser debida a la pérdida de catalizador durante la filtración y por ello se necesita más tiempo para lograr una conversión > 90%. Los experimentos control se llevaron a cabo cuidadosamente para demostrar la naturaleza heterogénea de las reacciones. Se demostró que el sobrenadante de reacción después de eliminar el catalizador era inactivo. Los perfiles cinéticos pueden encontrarse en la **Figura A.2**, **Figura A.3** y **Figura A.4a, b, c**.

Tabla 3.4. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores heterogeneizados para nitrometano.^a

Entrada	Catalizador	Conversión ^b (Selectividad) ^c (%)	
		48 h	72 h
1	POP-Su	44,0 (99,1)	55,8 (99,1)
2	POP-Su-O2	65,8 (99,0)	77,8 (99,0)
3	POP-Su-FIM-2F	85,3 (99,0)	98,8 (99,1)
4	POP-Su-FIM-2F-[Ru]	49,6 (98,8)	63,8 (99,1)

^aCondiciones de reacción: 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (20 mg, 96 μmol, 1 eq.), nitrometano como reactivo y disolvente (2 mL), fotocatalizador (1 mg), luz visible, aerobio, temperatura ambiente.
^bDeterminado por ¹H RMN y MS para el producto mayoritario (**3.6a**). ^cProducto mayoritario frente al minoritario determinado por CG.

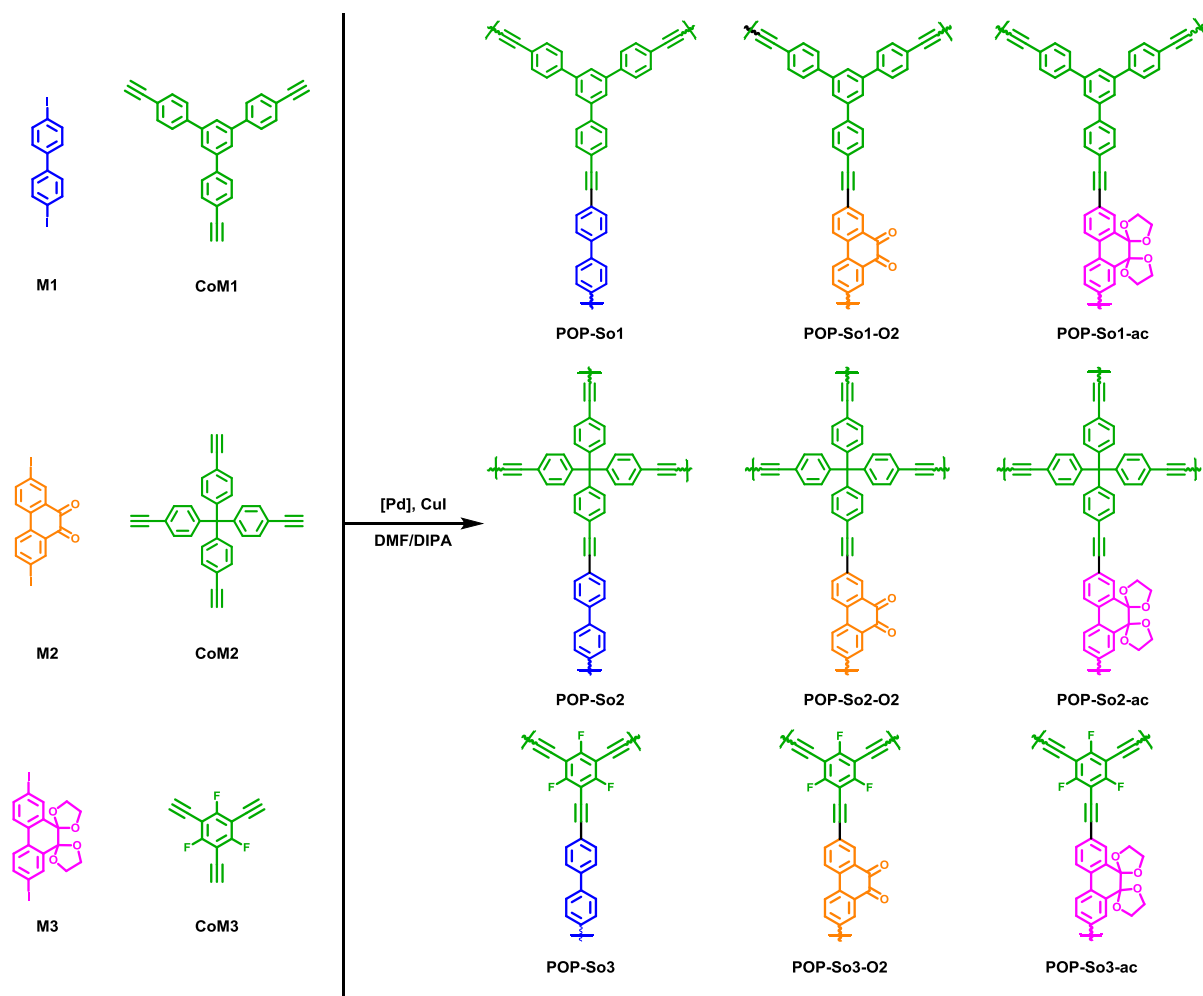
3.2.3. Fotocatalizadores sólidos vía Sonogashira-Hagihara

En el apartado anterior hemos hablado de la síntesis de polímeros basados en fenantrenoimidazol (a través del acoplamiento de tipo Suzuki-Miyaura de enlaces C-C) y su uso como fotocatalizadores. Se ha comprobado que el fotocatalizador más activo es el que tiene como grupo fotoactivo el 3,5-difluoro-2-(1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol-2-

il)fenol y por tanto, es con este grupo con el que se va a sintetizar la nueva serie de materiales porosos. En este capítulo, se describe la preparación de una serie de CMPs mediante acoplamiento C-C Sonogashira-Hagihara y se analizará el efecto de un grupo espaciador más grande (feniletinilo vs fenilo) en la superficie específica y la porosidad de los materiales resultantes. La extensión de la conjugación a través de un grupo alquino favorece la coplanaridad del grupo fenilo debido a la rotación libre alrededor de los enlaces fenil-etinilo y ello afectará al comportamiento electrónico de los materiales. Se han preparado nueve nuevos polímeros fotoactivos que contienen fenantreno-9,10-diona, di-espiro[[1,3]dioxolano-2,9'-fenantreno-10',2''-[1,3]dioxolano] o unidades simples de bifenilo (usados como referencia) como monómeros y diferentes alquinos como co-monómeros.

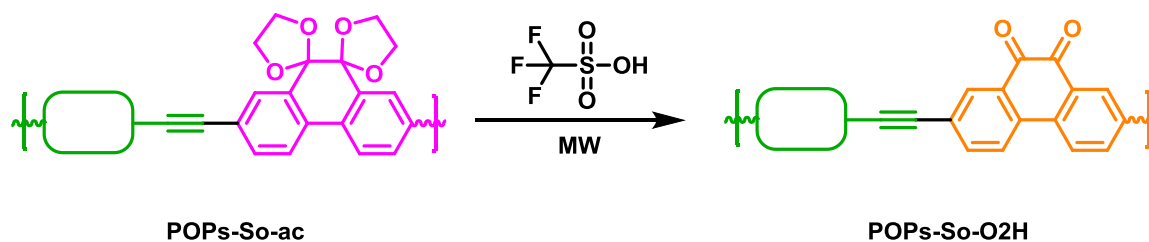
3.2.3.1. Preparación de polímeros orgánicos porosos por acoplamiento Sonogashira-Hagihara (POPs-So)

La síntesis de los monómeros y co-monómeros necesarios para la preparación de polímeros mediante acoplamiento C-C Sonogashira-Hagihara (**POPs-So**) así como la síntesis de los modelos solubles, se ha llevado a cabo según los procedimientos descritos y que se detallan en el Anexo. Los nuevos **POPs-So** se obtienen combinando monómeros diiodados (4,4'-diiodobifenilo (**M1**)), 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona (**M2**)⁶² y 2',7'-diiododiespiro[[1,3]dioxolano-2,9'-fenantreno-10',2''-[1,3]dioxolano] (**M3**)⁶³ con diferentes alquinos (actuando como co-monómeros) (1,3,5-tris(4-etinilfenil)benceno (**CoM1**)^{60,64,65}, tetrakis(4-etinilfenil)metano (**CoM2**)^{66,67} y 1,3,5-trietinil-2,4,6-trifluorobenceno (**CoM3**)⁶⁴) según se muestra en el **Esquema 3.4**.^{11,37} La reacción entre **M1-M3** y **CoM1** o **CoM3** conduce a los polímeros de la serie **POPs-So1** y **POPs-So3** que tienen una estructura con conjugación π extendida mientras que la combinación con **CoM2** da lugar a los polímeros de la serie **POPs-So2** que no tiene una estructura totalmente conjugada. Se espera que todas las redes poliméricas sean tridimensionales con diferentes porosidades. La síntesis tiene lugar en un solo paso entre los derivados iodados y los correspondientes alquinos utilizando Pd(PPh₃)₂Cl₂ y CuI como catalizadores en una mezcla de diisopropilamina/dimetilformamida en atmósfera inerte. La reacción está activada por microondas y se obtuvieron unos sólidos marrones insolubles que se tratan con una disolución acuosa de KCN para eliminar los restos de Pd(0). La espectroscopía de rayos X dispersiva de energía y el análisis de plasma acoplado inductivamente no detectaron paladio.



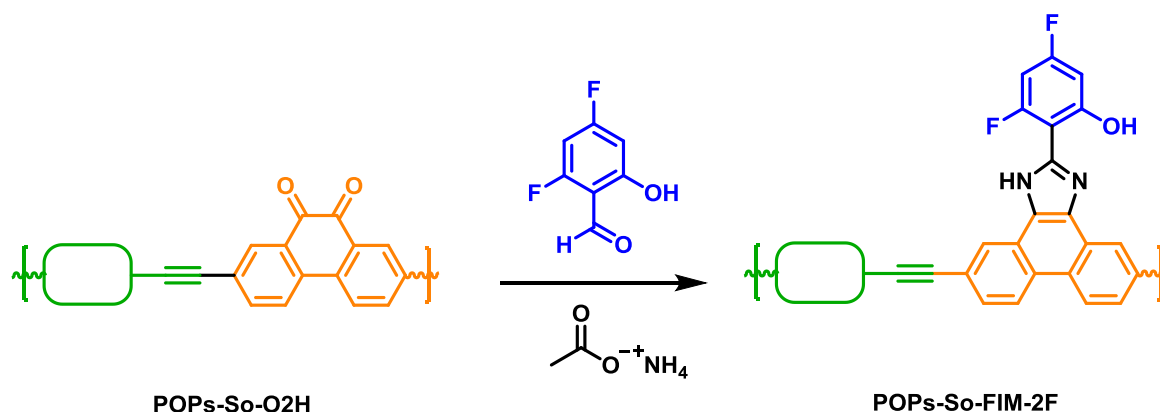
Esquema 3.4. Síntesis de polímeros orgánicos porosos vía Sonogashira-Hagihara (**POPs-So**).

La reacción de 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona con los diferentes alquinos generalmente produce bajos rendimientos de los **POPs-So-O2**, probablemente debido a la desactivación del Pd(0) por coordinación con la dicetona. Una síntesis alternativa consiste en utilizar el acetal **M3** como monómero, obtener los materiales correspondientes **POPs-So-ac** y mediante una hidrólisis ácida regenerar el grupo dicetona.^{63,68,69} Se ha utilizado esta metodología y se obtienen los **POPs-So-ac** con buen rendimiento y la regeneración del grupo diona ocurre por hidrólisis de los grupos acetales con ácido trifluorometanosulfónico bajo activación por microondas (2 horas a 150 °C) obteniendo las correspondientes dicetonas (**POPs-So-O2H**) cuantitativamente (**Esquema 3.5**).



Esquema 3.5. Hidrólisis de los polímeros de dioxolano a los derivados de dicetona (**POPs-So-O2H**).

La funcionalización de los polímeros-dicetona (**POPs-So-O2H**) con 2,4-difluoro-6-hidroxibenzaldehído (grupo **FIM-2F**) da lugar a la formación de los fenantrenoimidazoles correspondientes (**POP-So1-FIM-2F**, **POP-So2-FIM-2F** y **POP-So3-FIM-2F**) (**Esquema 3.6**). La funcionalización con fenantrenoimidazol se verificó mediante análisis elemental de nitrógeno (2,42, 4,01 y 2,54%, respectivamente) que corresponde a $\sim 30\%$ de los grupos de imidazol para **POP-So1-FIM-2F** y **POP-So3-FIM-2F** y $\sim 50\%$ para **POP-So2-FIM-2F**.



Esquema 3.6. Síntesis de polímeros derivados de fenantrenoimidazol (**POPs-So-FIM-2F**).

3.2.3.2. Caracterización de los POPs-So

La **Figura 3.11a, b, c** muestra los espectros ATR-FTIR de los **POPs-So**. Los polímeros con grupos dicetona presentan en su espectro una banda a $\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ y los materiales con grupos dioxolano muestran la banda característica a $1091\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$. La ausencia de la vibración de tensión correspondiente al grupo alquino terminal ($\text{C}\equiv\text{C-H}$) a $\sim 3275\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$ indica que la mayoría de los grupos alquino del monómero han reaccionado, lo que demuestra que los grupos internos de acetileno ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) se encuentran dentro de la estructura polimérica. La hidrólisis de los derivados de acetal muestra la aparición de frecuencias a $1682\text{-}1689\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los nuevos grupos carbonilo

y la desaparición de la banda a 1091 cm^{-1} del grupo dioxolano. En cuanto a los espectros FTIR para los **POPs-So-FIMs-2F**, confirman la presencia del resto fenantrenoimidazol y, en todos los casos, se puede observar una banda a $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ asignada al enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$. Los espectros también muestran las bandas residuales de C-O a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 3.11d**).

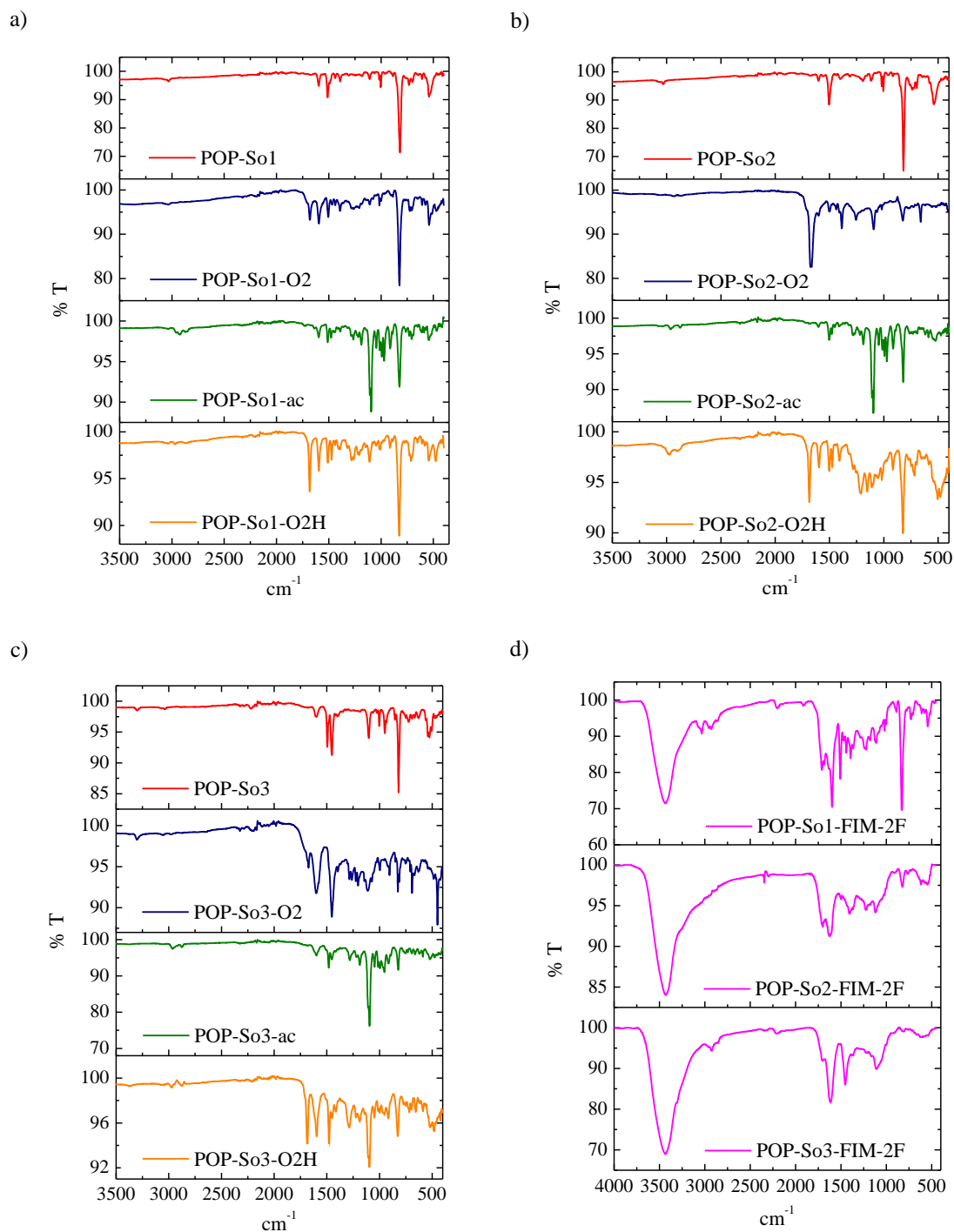


Figura 3.11. Espectros normalizados de IR: a) ATR-FTIR **POPs-So1**; b) ATR-FTIR **POPs-So2**; c) ATR-FTIR **POPs-So3**; d) FTIR **POPs-So-FIMs-2F**.

La estructura molecular de los polímeros también se analizó mediante espectroscopía de RMN ^{13}C -CP-MAS (**Figura 3.12 y Figura A.5**). Los espectros muestran señales a 145-120, 90 y 65 ppm que pueden atribuirse, respectivamente, a los carbonos aromáticos, acetileno y metano (para **POPs-So2**) dentro de la estructura polimérica. Las señales débiles correspondientes a los grupos carbonilo aparecen a 167-178 ppm y los grupos dioxolano se pueden observar claramente a ~ 90 ppm. También se analizan los espectros de RMN ^{13}C -CP-MAS mostrando modificaciones en la región de carbono aromático debido al grupo imidazol y al enlace C=N y pudiendo observar una nueva banda ancha débil a ~ 160 -170 ppm correspondiente a los enlaces C=O y C-F.

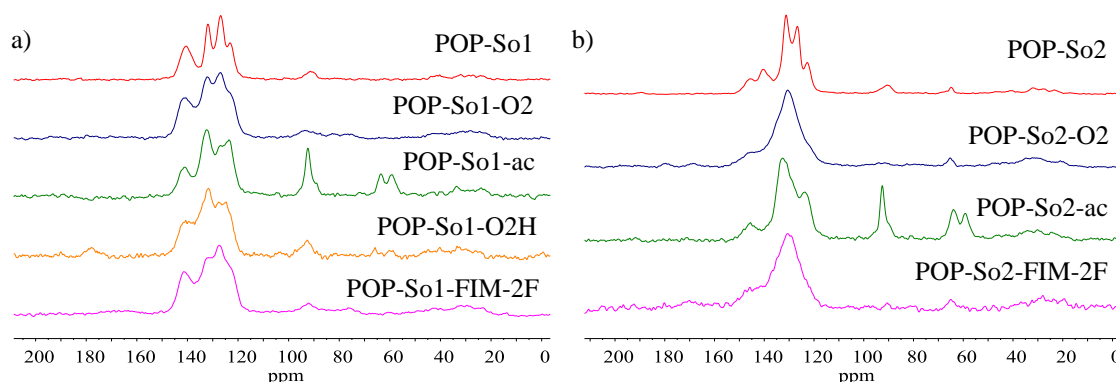


Figura 3.12. Espectros de RMN ^{13}C -CP-MAS: a) **POPs-So1**; b) **POPs-So2**.

Los **POPs-So** también se caracterizaron por espectroscopía de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia. En la **Figura 3.13** se representan los espectros UV-Vis en estado sólido y en dispersión de acetonitrilo. Los espectros muestran una amplia estructura con grandes colas desplazadas hacia el rojo que se pueden atribuir a su gran polidispersidad. Los espectros de absorción de los **POPs-So** mostraron bandas a 250-290 nm asignadas como transiciones π - π^* desde el núcleo aromático y bandas de transferencia de carga a 420 y 500 nm.

Las dispersiones de los sólidos en acetonitrilo muestran en sus espectros de emisión una banda ancha en la región UV atribuida a la emisión del estado excitado de etinilbencenos y otras más débiles a 400-420 nm en el espectro Visible atribuido a la emisión de fenantrenoimidazol. Se observó una banda a 460 nm para todos ellos cuando la longitud de onda de excitación es de 420 nm (**Figura 3.14**).

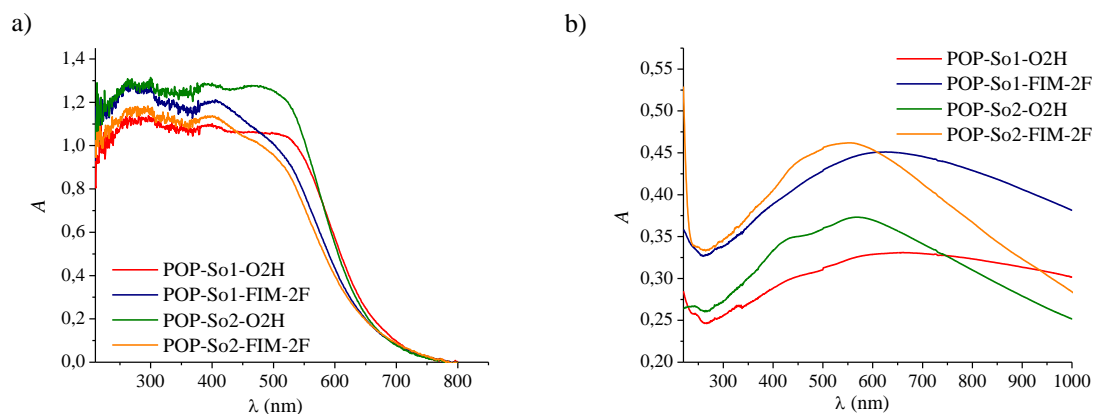


Figura 3.13. Espectros de absorción UV-Vis para **POPs-So**: a) en estado sólido; b) en una dispersión con acetonitrilo.

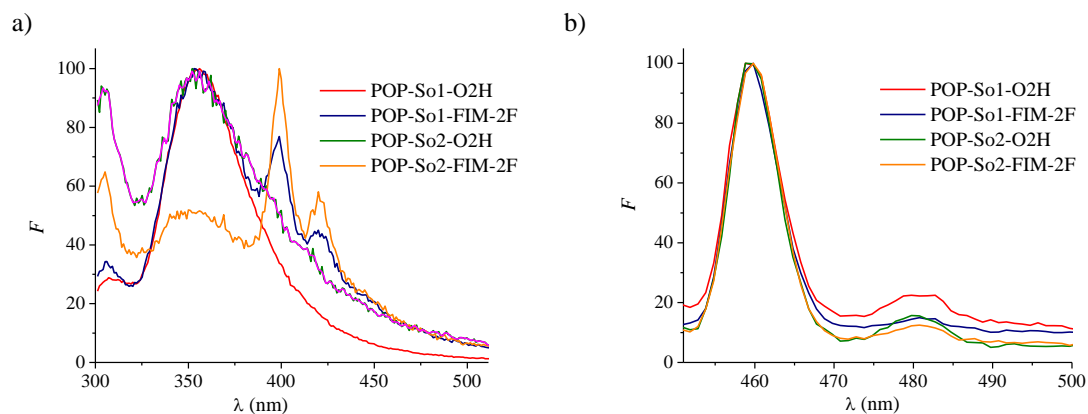


Figura 3.14. Espectros de emisión de fluorescencia en una suspensión de acetonitrilo: a) $\lambda_{ex} = 280$ nm; b) $\lambda_{ex} = 420$ nm.

Los niveles de energía de los **POPs-So** se determinaron por métodos ópticos y electroquímicos. Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de estado sólido (UV-DRS) se obtuvieron para estimar la banda prohibida (*bandgap*) entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO). Estas bandas prohibidas (*bandgap*) (2,14 y 2,19 eV para **POPs-So-O2H** y 2,24 y 2,23 eV para **POPs-So-FIM-2F**) se obtuvieron de la gráfica de Tauc (**Figura A.7**) obtenida por medio de experimentos UV-DRS (**Figura A.6**) usando la función Kubelka-Munk. Además, la banda de conducción se estimó por voltametría cíclica en 1,34 y 1,50 eV para **POP-So1-FIM-2F** y **POP-So2-FIM-2F**, respectivamente (**Figura A.8**). Utilizando estos datos, se han estimado los niveles de energía de la banda de valencia de **POPs-So-FIM-2F** en -0,74 y -0,89 eV, respectivamente.

El análisis termogravimétrico de los polímeros, en general, mostró una pequeña pérdida de peso en el rango de temperatura de 50-150 °C debido a la desorción de las moléculas de disolvente fisisorbido y todos los polímeros mostraron una excelente estabilidad térmica de hasta ~ 400 °C bajo atmósfera de N₂ (**Figura A.9**, **Figura A.10** y **Figura A.11**).

La porosidad de las redes poliméricas **POPs-So** se analizó mediante adsorción/desorción de N₂ (a 77 K) y se evaluó el área superficial específica (S_{BET}) (**Tabla 3.5**). La **Figura A.12** presenta la distribución del tamaño de poro (por DFT). Como se muestra en las **Figura 3.15** y **Figura A.13**, todos los materiales mostraron isothermas de adsorción y desorción comparables (tipo I siguiendo la clasificación IUPAC)⁷⁰. Los materiales de la serie **POPs-So2** obtenidos combinando **M1**, **M2**, **M3** y *tetrakis*(4 etinilfenil)metano (**CoM2**) tienen áreas superficiales 1301, 431 y 1003 m² g⁻¹ respectivamente (obtenidas mediante el modelo BET) (**Tabla 3.5**, **Entradas 6-8**). La **Tabla 3.5** muestra que los polímeros preparados a partir de dicetona **M2** como monómero producen materiales con superficies BET más bajas (177, 431 y 26 m² g⁻¹) (**Tabla 3.5**, **Entradas 2, 7 y 12**) que los preparados a partir del monómero **M3** fenantreno-dioxolano y posterior hidrólisis (384, 816 y 694 m² g⁻¹) (**Tabla 3.5**, **Entradas 4, 9 y 14**). Estos resultados indican que los grupos de dioxolano juegan dos roles cooperativos, la protección del grupo ceto haciendo un acoplamiento Sonogashira-Hagihara más efectivo y al mismo tiempo obstaculizando la posible concatenación (interpenetración) durante la polimerización, debido al volumen estérico de los grupos dioxolanos.⁷¹ La regeneración del grupo dicetona aumenta el volumen de poro de las redes. Del mismo modo se obtienen las superficies BET para los **POPs-So-FIMs-2F**, obteniéndose áreas específicas más bajas para **POP-So1-FIM-2F** y **POP-So3-FIM-2F** (456 y 568 m² g⁻¹ respectivamente) que para **POP-So2-FIM-2F** (684 m² g⁻¹) (**Tabla 3.5**, **Entradas 5, 10 y 15**).

Finalmente, se muestran las propiedades texturales de algunos de ellos (**Figura 3.16**) mediante su análisis por SEM. Se observa que presentan una morfología con disposición regular típica para este tipo de materiales.

Tabla 3.5. Propiedades porosas de los **POPs-So**.

Entrada	Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamaño de poro (nm) ^c
1	POP-So1	554	0,31	2,21
2	POP-So1-O2	177	0,11	2,53
3	POP-So1-ac	525	0,35	1,97
4	POP-So1-O2H	384	0,32	1,95
5	POP-So1-FIM-2F	456	-	-
6	POP-So2	1313	0,65	1,99
7	POP-So2-O2	431	0,43	4,02
8	POP-So2-ac	1003	0,57	2,31
9	POP-So2-O2H	816	0,42	2,01
10	POP-So2-FIM-2F	684	0,46	2,21
11	POP-So3	131	0,21	6,4
12	POP-So3-O2	26	-	-
13	POP-So3-ac	727	1,21	6,67
14	POP-So3-O2H	694	1,05	6,54
15	POP-So3-FIM-2F	568	-	-

^aCalculado a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^b $P/P_0 = 0,99$. ^cDeterminado por el método N_2 -DFT.

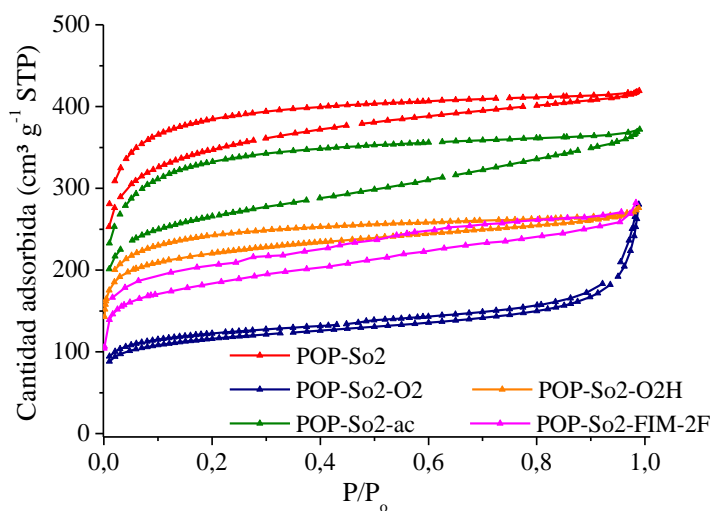


Figura 3.15. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 para los nuevos **POPs-So2**.

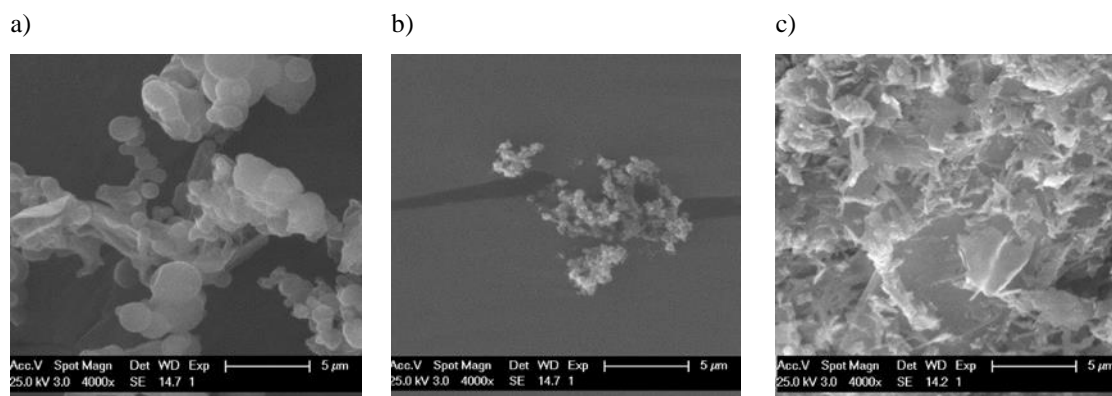
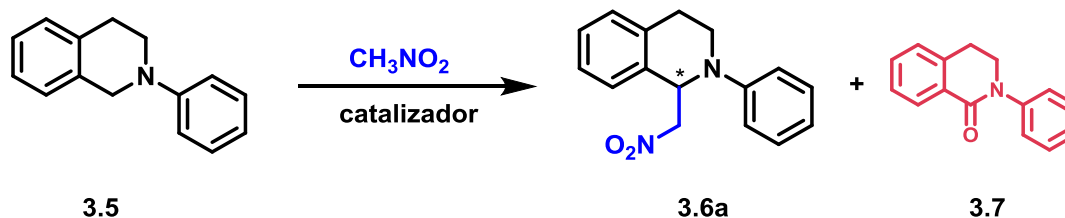


Figura 3.16. Imágenes de SEM para: a) POP-So1-FIM-2F; b) POP-So2-FIM-2F; c) POP-So3-FIM-2F.

3.2.3.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los POPs-So en la reacción aza-Henry

La reacción aza-Henry es la elegida para evaluar la actividad catalítica de los POPs-So de manera análoga a lo descrito para los POPs-Su. Primero, se investigó el acoplamiento oxidativo de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina con nitrometano con POPs-So (1% en moles), lámpara de luz blanca estándar de 15 W y atmósfera de aire. Todos los polímeros mostraron actividades fotocatalíticas similares y la reacción proporcionó cuantitativamente el producto esperado (Tabla 3.6, Figura 3.17a).

Tabla 3.6. Reacción aza-Henry con fotocatalizadores heterogeneizados para nitrometano.^a



Entrada	Catalizador	Conversión ^b (Selectividad) ^c (%)	
		48 h	72 h
1	POP-So1-O2	36 (99,0)	60 (99,0)
2	POP-So2-O2	66 (99,0)	84 (99,0)
3	POP-So1-FIM-2F	47 (99,0)	67 (99,0)
4	POP-So2-FIM-2F	80 (99,0)	96 (99,0)

^aCondiciones de reacción: 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (20 mg, 95,7 μmol, 1 eq.), nitrometano como reactivo y disolvente (2 mL), fotocatalizador (1 mg), luz visible, aerobio, temperatura ambiente.

^bDeterminado por ¹H RMN y MS para el producto mayoritario (3.6a). ^cProducto mayoritario frente al minoritario determinado por CG.

Se realizaron pruebas de control para determinar la naturaleza fotocatalítica y heterogénea del proceso. No hubo reacción en la oscuridad (< 10% de conversión) y en presencia de luz, sin el catalizador, se logró < 26% de conversión, confirmando que los materiales tienen un papel catalítico en la reacción. Bajo atmósfera de Ar, la reacción es más lenta y el producto solo se obtuvo con una conversión del 50% lo que también demuestra el papel desempeñado por el oxígeno en esta reacción de oxidación.

El **POP-So2-FIM-2F** presenta excelente porosidad y estabilidad y prometedoras propiedades fotoredox (**Figura A.8**). Para confirmarlo, se lleva a cabo la reacción de acoplamiento en condiciones aerobias de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina con nitrometano bajo diferentes lámparas y potencias LED azules (15, 50 y 100 W). El **Esquema A.10** muestra que la reacción realizada bajo una lámpara LED de 15 W es casi cuantitativa y con una alta selectividad a las 24 h de tiempo de reacción. Por el contrario, en presencia de una lámpara de 50 W el tiempo de reacción disminuye a 4 h y con una lámpara de 100 W la reacción solo necesita 2 h para obtener una conversión del 94% (**3.6a**). Además, evaluamos el alcance de la reacción fotocatalizada por **POP-So2-FIM-2F** bajo luz visible LED azul utilizando diferentes sustratos. La reacción con nitroetano y 1-nitropropano necesita tiempos de reacción más largos para la conversión total y disminuye la selectividad a los productos **3.6b** y **3.6c**. El malonato de dimetilo (MDM) y el cianoacetato de metilo (CNAcOMe) experimentan conversiones moderadas, necesitando 8 h para obtener buenas conversiones y obteniendo los productos puros tras cromatografía con rendimientos del 61% (**3.6d**) y 45% (**3.6e**). La cianación cuantitativa con cianuro de trimetilsililo (TMSCN) en acetonitrilo para producir **3.6f** ocurre selectivamente en 4 h.

Para explorar la recuperación y reciclabilidad de **POP-So2-FIM-2F** como un fotocatalizador sólido en la reacción aza-Henry, seleccionamos los sustratos modelo 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano para el estudio en las condiciones estándar. Después de cada ciclo, el sólido se recuperó por centrifugación. Para eliminar los productos residuales, el catalizador se lavó varias veces con etanol y dietiléter, se secó a vacío y se utilizó en el siguiente ciclo. **POP-So2-FIM-2F** se recicló un mínimo de seis veces sin pérdida importante de actividad o selectividad (**Figura 3.17b**), que se atribuye a la fortaleza de los enlaces covalentes de los centros catalíticos en el polímero. Además, separamos el catalizador de la solución de reacción al 60% de conversión; el filtrado no mostró más reactividad, lo que indica la actividad fotocatalítica heterogénea del nuevo

polímero. Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ de **POP-So2-FIM-2F** recuperado, muestran un área BET de 588 m² g⁻¹ y un volumen de poro de 0,45 cm³ g⁻¹ (**Figura A.14**) algo más pequeño que el catalizador fresco, probablemente debido a los reactivos y productos atrapados después de la reacción aza-Henry.

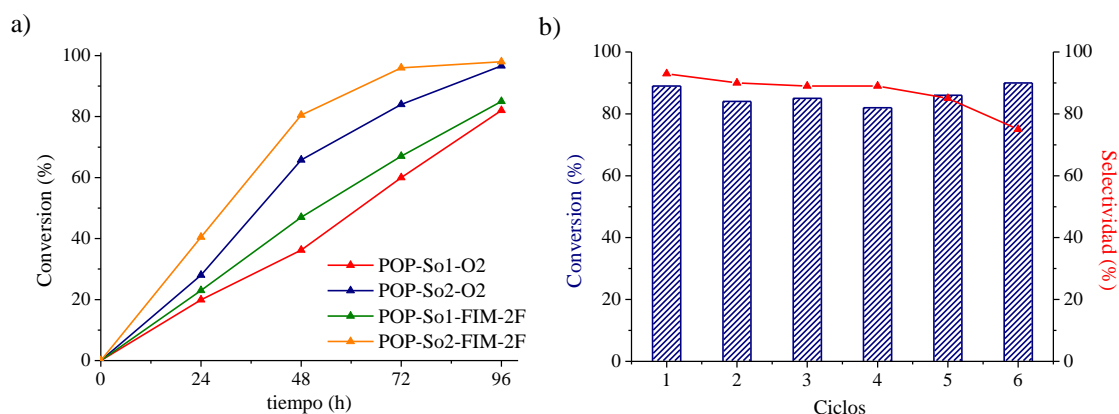


Figura 3.17. a) Cinética para la reacción aza-Henry fotocatalizada por **POPs-So**; b) Reciclado de **POP-So2-FIM-2F**.

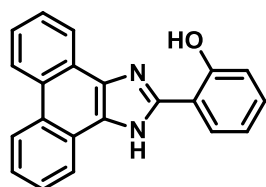
3.3. Parte Experimental

3.3.1. Síntesis y caracterización de catalizadores solubles

Síntesis general de ligandos fenantrenoimidazol (FIMs)

Se disuelven a reflujo en una mezcla de DCM/EtOH (1:1, 20 mL) fenantreno-9,10-diona (600 mg, 3 mmol, 1 eq.) y acetato amónico (1,6 g, 21,6 mmol, 7,5 eq.). A continuación, se añade el correspondiente hidroxibenzaldehído (1,1 eq.) y 2 gotas de ácido acético. Se monitoriza la reacción mediante TLC utilizando Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. Se deja que alcance temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtra a vacío, se lava con MeOH y se deja secar. Si es necesario se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice.

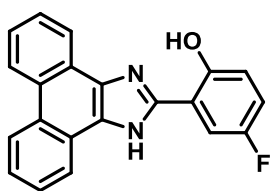
2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol (FIM-0F): Rto.: 81%; pf: 272-274 °C. ¹H



RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 13,70 (s, 1H), 13,15 (s, 1H), 8,88 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 8,66 – 8,42 (m, 2H), 8,24 (dd, J = 8,1, 1,6 Hz, 1H), 7,77 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,67 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,39 (td, J = 7,4, 1,6 Hz, 1H), 7,12 – 7,04 (m, 2H). EI-MS: *m/z* (%): 310 (100) [M⁺].

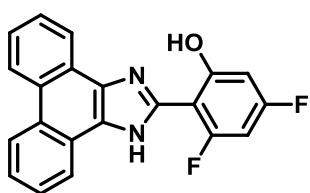
FTIR ν (KBr, cm⁻¹): 3369, 3052, 1615, 1592, 1545, 1516, 1485, 1460, 1440, 1408, 1381, 1360, 1328, 1297, 1257, 1232, 1195, 1157, 1117, 1062, 1038, 967, 940, 829, 782, 756, 746, 720, 701, 675, 661, 630, 614, 574, 523.

4-fluoro-2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol (FIM-1F): Rto.: 91%; **pf:** 270-272



$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm): 13,74 (s, 1H), 12,96 (s, 1H), 8,91 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,53 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,12 (dd, $J = 9,8, 3,1$ Hz, 1H), 7,94 – 7,61 (m, 4H), 7,25 (td, $J = 8,6, 3,0$ Hz, 1H), 7,16 – 7,04 (m, 1H). **EI-MS:** m/z (%): 328 (100) [M^+]. **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3448, 3205, 3059, 2974, 2884, 2685, 1616, 1602, 1585, 1546, 1516, 1496, 1462, 1450, 1379, 1361, 1295, 1272, 1257, 1234, 1193, 1164, 1129, 1115, 1071, 1043, 989, 945, 881, 805, 787, 773, 754, 722, 698, 675, 630, 614, 568, 547.

3,5-difluoro-2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol (FIM-2F): Rto.: 74%; **pf:** 225-

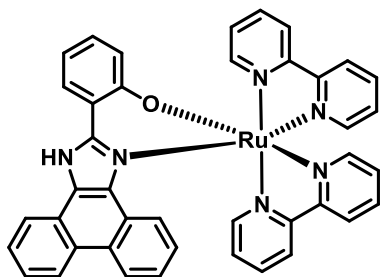


227 $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm): 13,57 (s, 2H), 8,85 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 8,63 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,70 (dt, $J = 30,1, 7,4$ Hz, 4H), 6,98 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 6,82 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm): 165, 164,0, 161,8, 161,6, 161,2, 161,0, 160,2, 160,1, 160,0, 160,0, 158,7, 158,6, 143,7, 127,9, 127,2, 125,8, 123,8, 123,5, 122,3, 100,5, 100,5, 100,3, 100,3, 100,2, 100,2, 100,1, 95,4, 95,1, 94,9. $^{19}\text{F RMN}$ (376 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm): -107,9 (d, $J = 8,4$ Hz), -109,8 (d, $J = 8,4$ Hz). **EI-MS:** m/z (%): 346 (100) [M^+]. **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3477, 3075, 2849, 2634, 1606, 1521, 1475, 1437, 1390, 1363, 1292, 1234, 1198, 1177, 1124, 1086, 1045, 999, 806, 784, 756, 720, 695, 656, 615, 536, 516.

Síntesis general de complejos metálicos de rutenio (FIMs-[Ru])

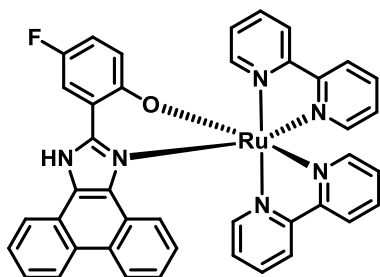
Se disuelve a reflujo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,8 eq.) en una mezcla de EtOH/ H_2O (1:1, 16 mL) y se deja agitando durante 1 hora. Una vez transcurrido este tiempo se añade el correspondiente ligando FIM (1 eq.) y CaCO_3 (1 eq.) y se deja 3 horas más. A continuación se deja que alcance temperatura ambiente y se filtra a vacío. Se añade NaBF_4 (2,1 eq.) a las aguas del filtrado y se deja agitando unos minutos. Se filtra de nuevo a vacío y se lava con H_2O para obtener un sólido de color oscuro.

Ru(bpy)₂[2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol] (**FIM-0F-[Ru]**): Rto.: 62%. ¹H



BF₄ RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 13,26 (s, 1H), 9,27 (s, 1H), 9,00 – 8,41 (m, 9H), 8,38 – 7,52 (m, 9H), 7,50 – 6,92 (m, 6H), 6,49 (s, 2H). ESI-MS (+) *m/z* (%): 723 (100) [M⁺]. FTIR ν (KBr, cm⁻¹): 3429, 3062, 1599, 1541, 1505, 1477, 1460, 1444, 1420, 1331, 1288, 1261, 1158, 1083, 859, 757, 727, 656.

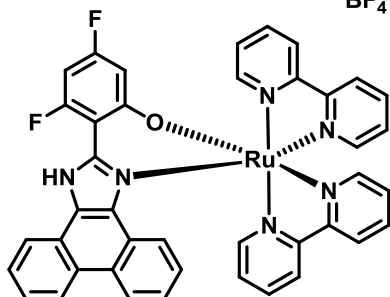
Ru(bpy)₂[4-fluoro-2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol] (**FIM-1F-[Ru]**): Rto.:



BF₄ 50%. ¹H RMN (300 MHz, Acetona) δ (ppm): 9,42 (s, 1H), 9,01 (d, J = 5,6 Hz, 1H), 8,80 (dd, J = 8,2, 1,3 Hz, 1H), 8,76 – 8,65 (m, 2H), 8,60 (dd, J = 8,5, 1,2 Hz, 1H), 8,47 – 8,26 (m, 3H), 8,23 – 8,06 (m, 2H), 8,04 – 7,92 (m, 2H), 7,88 – 7,78 (m, 1H), 7,75 – 7,55 (m, 6H), 7,53 – 7,42 (m, 2H), 7,26 – 7,06 (m, 4H), 6,86 (d, J = 8,9 Hz, 1H).

ESI-MS (+) *m/z* (%): 741 (100) [M⁺]. FTIR ν (KBr, cm⁻¹): 3434, 3066, 1615, 1601, 1574, 1540, 1503, 1484, 1460, 1444, 1419, 1368, 1309, 1287, 1244, 1197, 1158, 1083, 861, 813, 757, 727, 657, 555, 520.

Ru(bpy)₂[3,5-difluoro-2-(1H-fenantreno[9,10-d]imidazol-2-il)fenol] (**FIM-2F-[Ru]**):



BF₄ Rto.: 45%. ¹H RMN (400 MHz, Acetona) δ (ppm): 9,57 (d, J = 5,4 Hz, 1H), 8,87 – 8,76 (m, 2H), 8,75 – 8,64 (m, 2H), 8,62 – 8,54 (m, 1H), 8,44 – 8,32 (m, 2H), 8,23 – 8,14 (m, 1H), 8,12 – 8,04 (m, 2H), 8,03 – 7,89 (m, 2H), 7,80 – 7,49 (m, 6H), 7,43 – 7,18 (m, 4H), 6,97 – 6,86 (m, 1H), 6,14 (t, J = 10,9 Hz, 1H), 5,89 (d, J = 12,0 Hz, 1H). ¹³C

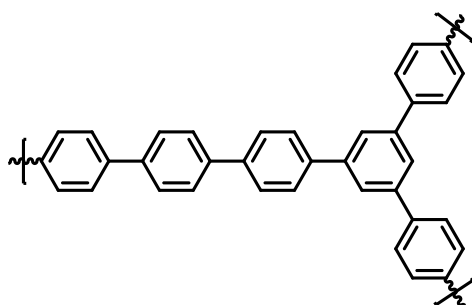
RMN (101 MHz, Acetona) δ (ppm): 160,7, 160,2, 159,3, 159,2, 155,2, 155,0, 153,0, 151,8, 148,4, 138,2, 137,1, 136,9, 136,7, 136,7, 135,2, 129,3, 128,3, 128,1, 127,2, 127,0, 126,9, 126,8, 126,3, 126,0, 126,0, 125,8, 125,1, 124,4, 124,2, 124,1, 124,0, 123,9, 123,3, 122,9, 122,1, 104,4. ¹⁹F RMN (376 MHz, Acetona) δ (ppm): -112,3 (d, J = 9,5 Hz), -114,6 (d, J = 9,5 Hz). ESI-MS (+) *m/z* (%): 759 (100) [M⁺]. FTIR ν (KBr, cm⁻¹): 3435, 3067, 1622, 1563, 1511, 1459, 1444, 1421, 1379, 1358, 1308, 1291, 1263, 1239, 1180, 1124, 1083, 1061, 959, 832, 760, 728, 617, 532.

3.3.2. Síntesis y caracterización de POPs-Su

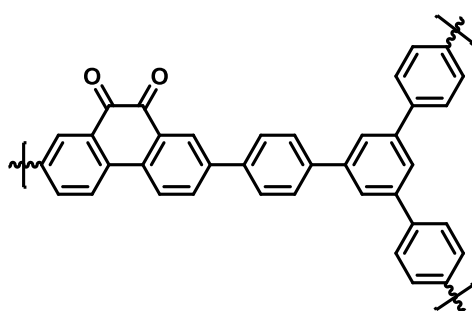
Síntesis general de POPs-Su

Se sintetizan mediante una reacción de acoplamiento de tipo Suzuki activada por microondas. Una suspensión de 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (1 eq.) y el correspondiente espaciador diiodado, 4,4'-diiodo-1,1'-bifenilo (**POP-Su**) y 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona (**POP-Su-O2**) (1,5 eq.) en THF (2,2 mL) se borbotea directamente con Ar durante 15 minutos. Se añade entonces una disolución de K_2CO_3 previamente argoneada (2M, 0,8 mL) y $Pd(dppf)Cl_2$ (2,2 mg, 3%) como catalizador. Las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción fueron en un primer paso 75 W durante 20 minutos y en un segundo paso 145 °C durante 15 minutos más. El crudo de reacción se filtra a vacío y se lava con H_2O . El sólido obtenido se deja agitando toda la noche con H_2O y KCN para eliminar el Pd(0). Se filtra de nuevo el sólido a vacío y se lava con abundante H_2O varias veces y con MeOH. Se deja secar para obtener el material.

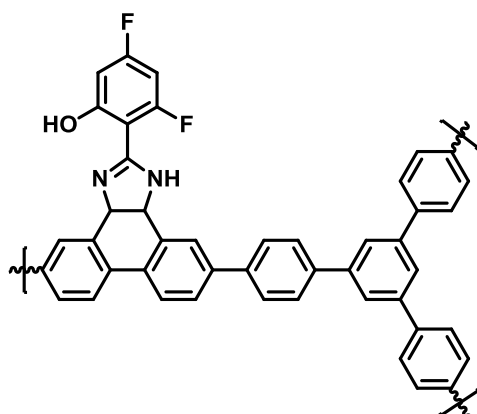
POP-Su: ATR-FTIR (cm^{-1}): 3028, 1595, 1486, 1439, 1360, 1272, 1111, 1045, 1003, 962, 886, 808, 747, 696.



POP-Su-O2: ATR-FTIR (cm^{-1}): 3032, 1677, 1595, 1516, 1393, 1315, 1284, 1149, 1016, 952, 911, 815, 761, 699.



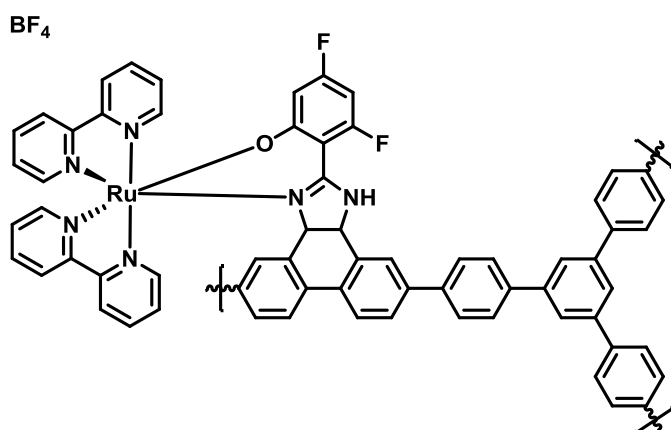
Síntesis de POP-Su-FIM-2F



Se calienta a reflujo una suspensión de **POP-Su-O2** (100 mg, 0,33 mmol, 1 eq.) y acetato amónico (254 mg, 3,3 mmol, 10 eq.) en una mezcla de DCM/EtOH (1:1, 10 mL) durante 10 minutos. Se añade entonces al matraz de reacción 2,4-difluoro-6-hidroxibenzaldehído (10,4 mg, 66 μmol , 0,2 eq.) y unas gotas de ácido acético. Se monitoriza por TLC utilizando Hep/AcOEt (2:1) como eluyente.

La reacción se da por terminada cuando no aparece aldehído por TLC. El nuevo material es filtrado a vacío y lavado con H_2O y MeOH para facilitar el secado del mismo. **ATR-FTIR** (cm^{-1}): 3032, 2162, 1678, 1595, 1473, 1391, 1315, 1222, 1121, 1016, 937, 814, 762, 700.

Síntesis de POP-Su-FIM-2F-[Ru]



$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21,8 mg, 42 μmol , 2 eq.) de disuelve a reflujo durante 1 hora en una mezcla de EtOH/ H_2O (1:1, 16 mL). Después se añade el **POP-Su-FIM-2F** (70 mg, 21 μmol , 1 eq.) y NaHCO_3 (3,5 mg, 42 μmol , 2 eq.) y se deja en esas mismas condiciones 3 horas más. Se

deja que alcance temperatura ambiente y se filtra a vacío. El sólido obtenido se deja agitando disperso en H_2O y con NaBF_4 (4,6 mg, 42 μmol , 2 eq.) durante 3 horas. Se filtra el sólido y se lava con H_2O , MeOH y DEE y se deja secar a vacío. **ATR-FTIR** (cm^{-1}): 3032, 1677, 1516, 1473, 1391, 1315, 1227, 1197, 1120, 911, 885, 815, 761, 649, 609.

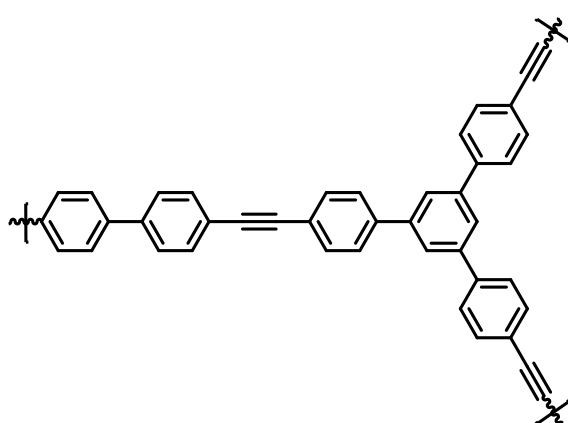
3.3.3. Síntesis y caracterización de POPs-So

Síntesis general de POPs-So

Se sintetizaron mediante una reacción de acoplamiento tipo Sonogashira-Hagihara activada por microondas. El correspondiente derivado diiodado y CuI se disolvieron en una mezcla seca de DIPA/DMF (1:1). La solución se desgasificó con Ar durante 15 minutos. A

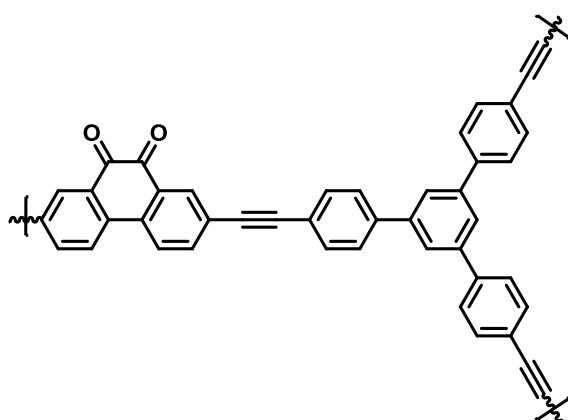
continuación se añadieron el catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y el derivado de acetileno correspondiente. La reacción tiene lugar bajo las siguientes condiciones: i) $120\text{ }^\circ\text{C}$, 100 W, 30 min; ii) $140\text{ }^\circ\text{C}$, 100 W, 30 min. El crudo se filtró y se lavó con MeOH. El sólido se dispersó en una disolución acuosa de KCN durante la noche para eliminar los residuos de Pd(0). Luego, se filtró a vacío y se lavó varias veces con H_2O , MeOH y DEE para obtener el producto final.

POP-SoI: M1 (145 mg, 0,36 mmol, 1,5 eq.); CuI (1 mg, 5,4 μmol , 0,045 eq.); CoM1 (90



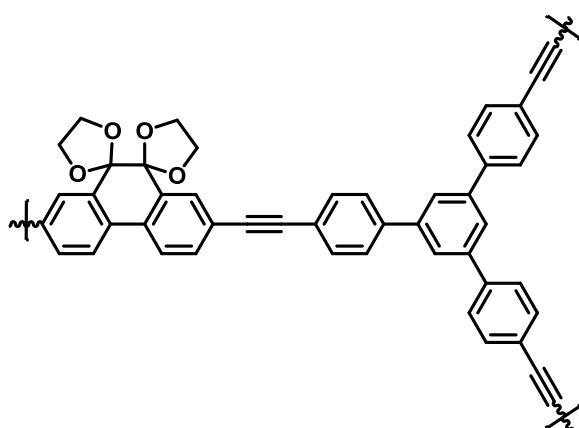
mg, 0,24 mmol, 1 eq.); $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (7,5 mg, 10,7 μmol , 0,09 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm^{-1}):** 3032, 1596, 1511, 1438, 1391, 1181, 1109, 1003, 886, 819, 732, 608, 542. **Análisis elemental: % C: 83,2; % H: 4,6,gh**

POP-SoI-O2: M2 (164 mg, 0,36 mmol, 1,5 eq.); CuI (1 mg, 5,4 μmol , 0,045 eq.); CoM1



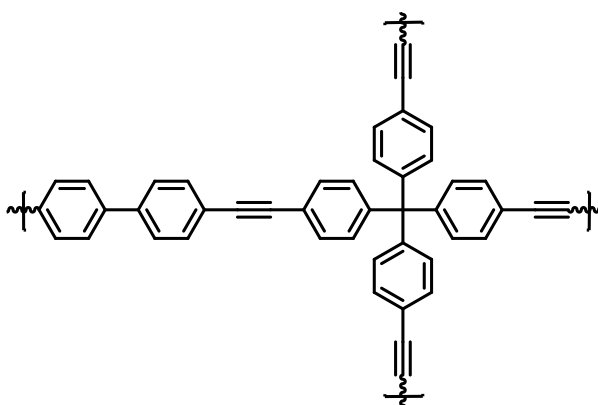
(90 mg, 0,24 mmol, 1 eq.); $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (7,51 mg, 10,7 μmol , 0,09 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm^{-1}):** 3032, 2325, 2188, 1681, 1595, 1505, 1468, 1438, 1392, 1263, 887, 824, 725, 648, 607, 541, 471. **Análisis elemental: % C: 73,2; % H: 3,6.**

POP-So1-ac: M3 (196 mg, 0,36 mmol, 1,5 eq.); CuI (0,95 mg, 5 μ mol, 0,0225 eq.); **CoM1**



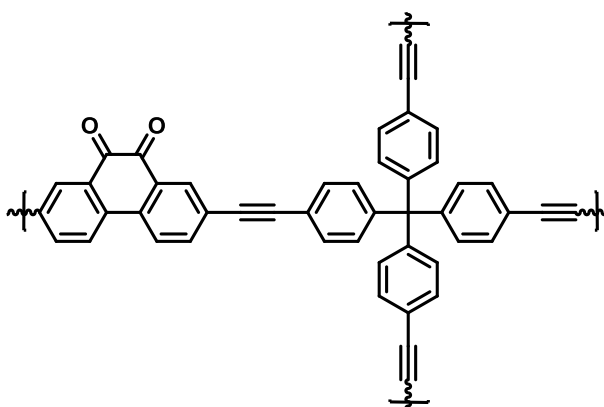
(90 mg, 0,24 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7,5 mg, 10,7 μ mol, 0,045 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 2963, 2868, 1596, 1513, 1477, 1383, 1264, 1216, 1184, 1105, 1089, 1047, 1015, 991, 967, 911, 888, 822, 753, 733, 705, 601, 543. **Análisis elemental: % C:** 76,3; **% H:** 4,4.

POP-So2: M1 (175 mg, 0,432 mmol, 2 eq.); CuI (2,5 mg, 13,2 μ mol, 0,013 eq.); **CoM2**



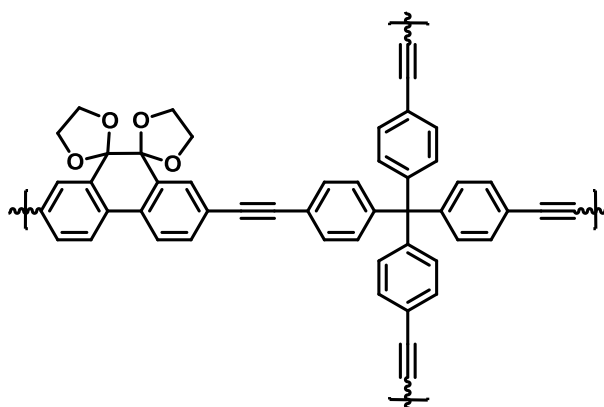
(90 mg, 0,22 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (18,2 mg, 26 μ mol, 0,026 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 3032, 1601, 1504, 1401, 1192, 1004, 818, 738, 539, 406. **Análisis elemental: % C:** 79,3; **% H:** 4,9.

POP-So2-O2: M2 (177 mg, 0,38 mmol, 2 eq.); CuI (2,0 mg, 12 μ mol, 0,06 eq.); **CoM2**



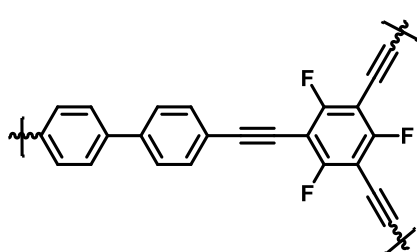
(80 mg, 0,19 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16 mg, 23 μ mol, 0,12 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 3036, 2325, 2165, 2051, 1982, 1683, 1600, 1501, 1217, 1044, 1018, 915, 823, 768, 725, 582,529. **Análisis elemental: % C:** 69,6; **% H:** 4,2.

POP-So2-ac: M3 (211 mg, 0,38 mmol, 2 eq.); CuI (2 mg, 12 μ mol, 0,06 eq.); **CoM2** (80



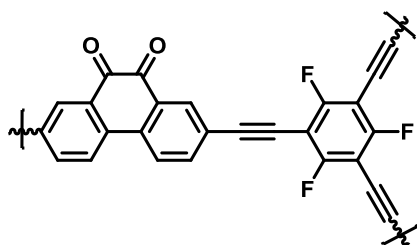
mg, 0,19 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16 mg, 23 μ mol, 0,12 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 2964, 2877, 1597, 1502, 1474, 1280, 1213, 1189, 1110, 1089, 1047, 1015, 993, 969, 913, 822, 729, 586, 522. **Análisis elemental: % C:** 70,4; **% H:** 4,7.

POP-So3: M1 (239 mg, 0,6 mmol, 1,5 eq.); CuI (1,7 mg, 8,82 μ mol, 0,045 eq.); **CoM3** (80



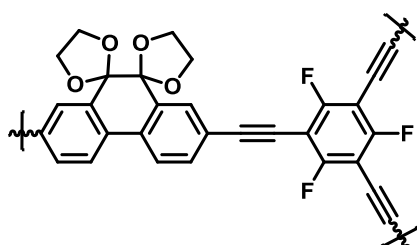
mg, 0,4 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (12,4 mg, 18 μ mol, 0,09 eq.); DIPA (4 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 3300, 3036, 2325, 2220, 1599, 1495, 1452, 1350, 1181, 1102, 1003, 949, 819, 724, 628, 526. **Análisis elemental: % C:** 66,3; **% H:** 2,5.

POP-So3-O2: M2 (203 mg, 0,4 mmol, 1,5 eq.); CuI (1,3 mg, 6,6 μ mol, 0,045 eq.); **CoM3**



(60 mg, 0,3 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (9,3 mg, 13 μ mol, 0,09 eq.); DIPA (4 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 3302, 2325, 2207, 2114, 1674, 1600, 1452, 1286, 1262, 1204, 1109, 996, 905, 825, 752, 825, 752, 690, 630, 486, 449. **Análisis elemental: % C:** 56,3; **% H:** 1,8.

POP-So3-ac: M3 (202 mg, 0,4 mmol, 1,5 eq.); CuI (2 mg, 11 μ mol, 0,045 eq.); **CoM3** (50



mg, 0,24 mmol, 1 eq.); Pd(PPh₃)₂Cl₂ (15,4 mg, 22 μ mol, 0,09 eq.); DIPA (2 mL); DMF (2 mL). **ATR-FTIR (cm⁻¹):** 2967, 2873, 1601, 1482, 1446, 1280, 1221, 1185, 1110, 1098, 1047, 1015, 995, 957, 916, 823, 752, 694, 660, 591, 522. **Análisis elemental: % C:**

71,1; **% H:** 4,2; **% N:** 1,7.

Método general de hidrólisis de POPs-So-ac para obtener POPs-So-O2H

Una suspensión del correspondiente **POP-So-ac** (200 mg) en una mezcla de ACN/H₂O (1:1, 2-4 mL) se desgasificó con Ar durante 15 minutos. Después, se añadió TFMS (20 eq.) y la reacción se activó con MW. Las condiciones fueron 150 °C durante 2 horas y con fuerte agitación. El crudo se filtró por membrana y se lavó con H₂O, ACN, MeOH y DEE. El sólido se secó a vacío para obtener el material deseado.

POP-So1-O2H: ATR-FTIR (cm⁻¹): 3032, 2968, 2869, 1682, 1596, 1510, 1471, 1435, 1408, 1388, 1316, 1280, 1261, 1219, 1203, 1148, 1109, 1045, 912, 826, 710, 538, 478. **Análisis elemental: % C: 75,2; % H: 3,9.**

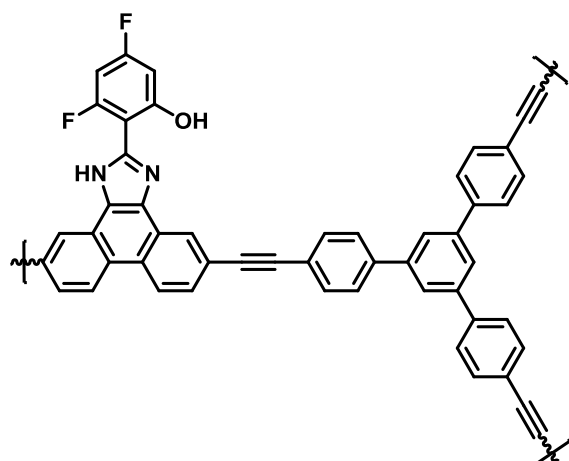
POP-So2-O2H: ATR-FTIR (cm⁻¹): 2974, 2900, 1684, 1596, 1502, 1468, 1408, 1280, 1214, 1153, 1109, 1098, 1051, 1017, 910, 823, 774, 743, 721, 697, 580, 503, 472. **Análisis elemental: % C: 72,5 % H: 4,5.**

POP-So3-O2H: ATR-FTIR (cm⁻¹): 2969, 2879, 1691, 1591, 1476, 1448, 1415, 1287, 1225, 1187, 1091, 1049, 997, 953, 914, 823, 755, 719, 691, 565, 589, 515, 482. **Análisis elemental: % C: 64,7; % H: 2,5.**

Síntesis general de POPs-So-FIM-2F

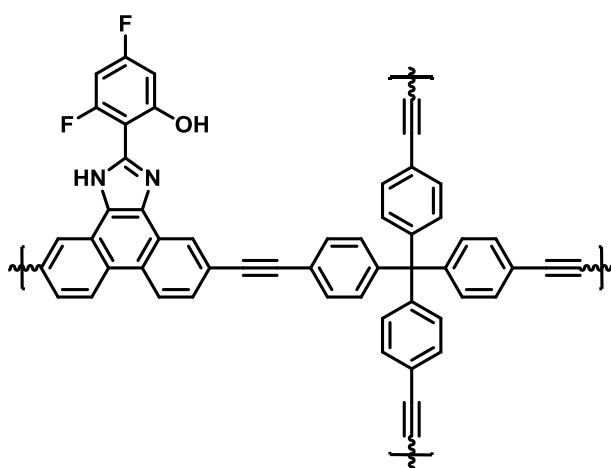
Se suspende el correspondiente **POP-So-O2H** (50 mg, 1.0 eq.) y acetato de amonio (127 mg, 10 eq.) en una mezcla caliente de DCM/EtOH (1:1, 8 mL). Después de 10 minutos, se añadió 4,6-difluoro-2-hidroxibenzaldehído (10,4 mg, 0,2 eq.) y ácido acético (2-3 gotas) a la mezcla de reacción. Se monitorizó por TLC usando Hep/AcOEt (2:1) hasta que no se detectó aldehído en el líquido sobrenadante. El sólido se filtró y se lavó con H₂O y MeOH y se secó a vacío para dar el compuesto.

POP-So1-FIM-2F: FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3434, 3031, 2925, 2200, 1909, 1708, 1682,



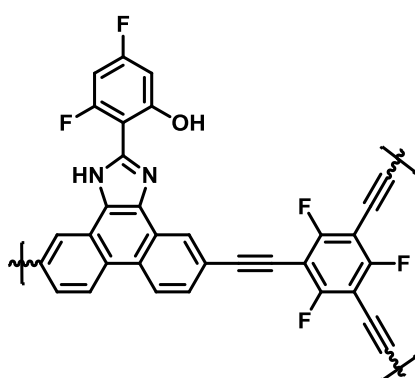
1595, 1504, 1473, 1466, 1437, 1391, 1363, 1220, 1175, 1109, 1016, 999, 887, 826, 725, 607, 576, 541. **Análisis elemental:** % C: 73,5; % H: 3,9; % N: 2,4.

POP-So2-FIM-2F: FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3431, 2346, 1700, 1623, 1402, 1227, 1117, 824,



547. **Análisis elemental:** % C: 77,6; % H: 4,1 % N: 3,3.

POP-So3-FIM-2F: FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3435, 2925, 2206, 1617, 1453, 1109, 617.



Análisis elemental: % C: 60,0; % H: 2,3; % N: 2,5.

3.4. Bibliografía

- (1) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (16), 6898–6926. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01449>.
- (2) Stevenson, S. M.; Shores, M. P.; Ferreira, E. M. Photooxidizing Chromium Catalysts for Promoting Radical Cation Cycloadditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (22), 6506–6510. <https://doi.org/10.1002/anie.201501220>.
- (3) Reiser, O. Shining Light on Copper: Unique Opportunities for Visible-Light-Catalyzed Atom Transfer Radical Addition Reactions and Related Processes. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (9), 1990–1996. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00296>.
- (4) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. Organic Photoredox Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 10075–10166. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00057>.
- (5) Zhang, T.; Xing, G.; Chen, W.; Chen, L. Porous Organic Polymers: A Promising Platform for Efficient Photocatalysis. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 332–353. <https://doi.org/10.1039/c9qm00633h>.
- (6) Das, S.; Heasman, P.; Ben, T.; Qiu, S. Porous Organic Materials: Strategic Design and Structure-Function Correlation. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1515–1563. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00439>.
- (7) Tan, L.; Tan, B. Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322–3356. <https://doi.org/10.1039/c6cs00851h>.
- (8) Kramer, S.; Bennedsen, N. R.; Kegnæs, S. Porous Organic Polymers Containing Active Metal Centers as Catalysts for Synthetic Organic Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 6961–6982. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01167>.
- (9) Lu, S.; Jin, Y.; Gu, H.; Zhang, W. Recent Development of Efficient Electrocatalysts Derived from Porous Organic Polymers for Oxygen Reduction Reaction. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 999–1006. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9078-7>.
- (10) Huang, N.; Day, G.; Yang, X.; Drake, H.; Zhou, H. C. Engineering Porous Organic Polymers for Carbon Dioxide Capture. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 1007–1014. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9084-7>.
- (11) Liras, M.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Conjugated Microporous Polymers Incorporating BODIPY Moieties as Light-Emitting Materials and Recyclable Visible-Light Photocatalysts. *Macromolecules* **2016**, *49* (5), 1666–1673. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02511>.
- (12) Kang, N.; Park, J. H.; Ko, K. C.; Chun, J.; Kim, E.; Shin, H. W.; Lee, S. M.; Kim, H. J.; Ahn, T. K.; Lee, J. Y.; Son, S. U. Tandem Synthesis of Photoactive Benzodifuran Moieties in the Formation of Microporous Organic Networks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (24), 6228–6232. <https://doi.org/10.1002/anie.201300655>.
- (13) Wang, Z. J.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. Molecular Structural

- Design of Conjugated Microporous Poly(Benzooxadiazole) Networks for Enhanced Photocatalytic Activity with Visible Light. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (40), 6265–6270. <https://doi.org/10.1002/adma.201502735>.
- (14) Jiang, J. X.; Li, Y.; Wu, X.; Xiao, J.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Conjugated Microporous Polymers with Rose Bengal Dye for Highly Efficient Heterogeneous Organo-Photocatalysis. *Macromolecules* **2013**, 46 (22), 8779–8783. <https://doi.org/10.1021/ma402104h>.
- (15) Wang, Z. J.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. Photocatalytic Suzuki Coupling Reaction Using Conjugated Microporous Polymer with Immobilized Palladium Nanoparticles under Visible Light. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (6), 1921–1924. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00516>.
- (16) Pan, L.; Xu, M. Y.; Feng, L. J.; Chen, Q.; He, Y. J.; Han, B. H. Conjugated Microporous Polycarbazole Containing Tris(2-Phenylpyridine)Iridium(III) Complexes: Phosphorescence, Porosity, and Heterogeneous Organic Photocatalysis. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 2299–2307. <https://doi.org/10.1039/c5py01955a>.
- (17) Huang, W.; Ma, B. C.; Wang, D.; Wang, Z. J.; Li, R.; Wang, L.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. A Fixed-Bed Photoreactor Using Conjugated Nanoporous Polymer-Coated Glass Fibers for Visible Light-Promoted Continuous Photoredox Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 3792–3797. <https://doi.org/10.1039/c6ta10768k>.
- (18) Sprick, R. S.; Jiang, J. X.; Bonillo, B.; Ren, S.; Ratvijitvech, T.; Guiglion, P.; Zwijsen, M. A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Tunable Organic Photocatalysts for Visible Light-Driven Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (9), 3265–3270. <https://doi.org/10.1021/ja511552k>.
- (19) Vyas, V. S.; Haase, F.; Stegbauer, L.; Savasci, G.; Podjaski, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. A Tunable Azine Covalent Organic Framework Platform for Visible Light-Induced Hydrogen Generation. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8508. <https://doi.org/10.1038/ncomms9508>.
- (20) Wang, Z. J.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. A Conjugated Porous Poly-Benzobisthiadiazole Network for a Visible Light-Driven Photoredox Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18720–18724. <https://doi.org/10.1039/c4ta03887h>.
- (21) Wong, Y. L.; Tobin, J. M.; Xu, Z.; Vilela, F. Conjugated Porous Polymers for Photocatalytic Applications. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 18677–18686. <https://doi.org/10.1039/C6TA07697A>.
- (22) Zhou, Y. B.; Zhan, Z. P. Conjugated Microporous Polymers for Heterogeneous Catalysis. *Chem. - An Asian J.* **2018**, 13 (1), 9–19. <https://doi.org/10.1002/asia.201701107>.
- (23) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. Conjugated Microporous Polymers: Design, Synthesis and Application. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8012–8031. <https://doi.org/10.1039/c3cs60160a>.
- (24) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Chemical Functionalization Strategies for Carbon Dioxide Capture in Microporous Organic Polymers. *Polym. Int.* **2013**, 62

- (3), 345–352. <https://doi.org/10.1002/pi.4407>.
- (25) Kailasam, K.; Mesch, M. B.; Möhlmann, L.; Baar, M.; Blechert, S.; Schwarze, M.; Schröder, M.; Schomäcker, R.; Senker, J.; Thomas, A. Donor–Acceptor-Type Heptazine-Based Polymer Networks for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Energy Technol.* **2016**, *4* (6), 744–750. <https://doi.org/10.1002/ente.201500478>.
- (26) Byun, J.; Zhang, K. A. I. Designing Conjugated Porous Polymers for Visible Light-Driven Photocatalytic Chemical Transformations. *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 15–31. <https://doi.org/10.1039/c9mh01071h>.
- (27) Sprick, R. S.; Jiang, J. X.; Bonillo, B.; Ren, S.; Ratvijitvech, T.; Guiglion, P.; Zwijnenburg, M. A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Tunable Organic Photocatalysts for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3265–3270. <https://doi.org/10.1021/ja511552k>.
- (28) Battula, V. R.; Singh, H.; Kumar, S.; Bala, I.; Pal, S. K.; Kailasam, K. Natural Sunlight Driven Oxidative Homocoupling of Amines by a Truxene-Based Conjugated Microporous Polymer. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 6751–6759. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00623>.
- (29) Wang, Z. J.; Garth, K.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. Conjugated Microporous Poly(Benzochalcogenadiazole)s for Photocatalytic Oxidative Coupling of Amines under Visible Light. *ChemSusChem* **2015**, *8* (20), 3459–3464. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500827>.
- (30) Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. Photoorganocatalysis. What For? *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97–113. <https://doi.org/10.1039/c2cs35250h>.
- (31) Pan, Y.; Kee, C. W.; Chen, L.; Tan, C. H. Dehydrogenative Coupling Reactions Catalysed by Rose Bengal Using Visible Light Irradiation. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682–2685. <https://doi.org/10.1039/c1gc15489c>.
- (32) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Büuerle, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (14), 2474–2499. <https://doi.org/10.1002/anie.200804709>.
- (33) Wang, X. Z.; Meng, Q. Y.; Zhong, J. J.; Gao, X. W.; Lei, T.; Zhao, L. M.; Li, Z. J.; Chen, B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. The Singlet Excited State of BODIPY Promoted Aerobic Cross-Dehydrogenative-Coupling Reactions under Visible Light. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11256–11259. <https://doi.org/10.1039/c5cc03421c>.
- (34) Li, C.-J. Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Exploring C-C Bond Formations beyond Functional Group Transformations. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (2), 335–344. <https://doi.org/10.1021/ar800164n>.
- (35) Murahashi, S. I.; Zhang, D. Ruthenium Catalyzed Biomimetic Oxidation in Organic Synthesis Inspired by Cytochrome P-450. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1490–1501. <https://doi.org/10.1039/b706709g>.
- (36) Bartling, H.; Eisenhofer, A.; König, B.; Gschwind, R. M. The Photocatalyzed Aza-

- Henry Reaction of N-Aryltetrahydroisoquinolines: Comprehensive Mechanism, H[•]-versus H⁺-Abstraction, and Background Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11860–11871. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06658>.
- (37) Liras, M.; Pintado-Sierra, M.; Iglesias, M.; Sánchez, F. A Deprotection Strategy of a BODIPY Conjugated Porous Polymer to Obtain a Heterogeneous (Dipyrrin)(Bipyridine)Ruthenium(II) Visible Light Photocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17274–17278. <https://doi.org/10.1039/c6ta07696c>.
- (38) Condie, A. G.; González-Gómez, J. C.; Stephenson, C. R. J. Visible-Light Photoredox Catalysis: Aza-Henry Reactions via C–H Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1464–1465. <https://doi.org/10.1021/ja909145y>.
- (39) Liu, H.; Feng, W.; Kee, C. W.; Zhao, Y.; Leow, D.; Pan, Y.; Tan, C. H. Organic Dye Photocatalyzed α -Oxyamination through Irradiation with Visible Light. *Green Chem.* **2010**, *12*, 953–956. <https://doi.org/10.1039/b924609f>.
- (40) Wang, J. L.; Wang, C.; Dekrafft, K. E.; Lin, W. Cross-Linked Polymers with Exceptionally High Ru(Bipy)₃²⁺ Loadings for Efficient Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catal.* **2012**, *2* (3), 417–424. <https://doi.org/10.1021/cs300027n>.
- (41) Sprick, R. S.; Bonillo, B.; Sachs, M.; Clowes, R.; Durrant, J. R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Extended Conjugated Microporous Polymers for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10008–10011. <https://doi.org/10.1039/c6cc03536a>.
- (42) Yuan, Y.; Chen, J. X.; Lu, F.; Tong, Q. X.; Yang, Q. D.; Mo, H. W.; Ng, T. W.; Wong, F. L.; Guo, Z. Q.; Ye, J.; Chen, Z.; Zhang, X. H.; Lee, C. S. Bipolar Phenanthroimidazole Derivatives Containing Bulky Polyaromatic Hydrocarbons for Nondoped Blue Electroluminescence Devices with High Efficiency and Low Efficiency Roll-Off. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (24), 4957–4965. <https://doi.org/10.1021/cm4030414>.
- (43) Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Ragnia, R. Fluorinated Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications: The Role of the Fluorine Atom. *Chem. Commun.* **2007**, 1003–1022. <https://doi.org/10.1039/b611336b>.
- (44) Martinelli, C.; Farinola, G. M.; Pinto, V.; Cardone, A. Synthetic Aspects and Electro-Optical Properties of Fluorinated Arylenevinylens for Luminescence and Photovoltaics. *Materials (Basel)*. **2013**, *6* (4), 1205–1236. <https://doi.org/10.3390/ma6041205>.
- (45) Wang, Y.; Cheng, G.; Zhang, Y.; Ke, H.; Zhu, C. Synthesis of Fluorinated SnO₂ 3D Hierarchical Structures Assembled from Nanosheets and Their Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88079–88086. <https://doi.org/10.1039/c5ra15179a>.
- (46) Zhang, Y.; Wang, J. H.; Zheng, W.; Chen, T.; Tong, Q. X.; Li, D. An ESIPT Fluorescent Dye Based on HBI with High Quantum Yield and Large Stokes Shift for Selective Detection of Cys. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4159–4166. <https://doi.org/10.1039/c4tb00190g>.

- (47) L.M.Yagupol'skii, A.Ya.II'chenko, and L. Z. G. Fluorine-Containing Dyes. *Russ. Chem. Rev.* **1983**, 52 (10), 993. <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n10ABEH002910>.
- (48) Fang, L.; Holzmueller, F.; Matulaitis, T.; Baasner, A.; Hauenstein, C.; Benduhn, J.; Schwarze, M.; Petrich, A.; Piersimoni, F.; Scholz, R.; Zeika, O.; Koerner, C.; Neher, D.; Vandewal, K.; Leo, K. Fluorine-Containing Low-Energy-Gap Organic Dyes with Low Voltage Losses for Organic Solar Cells. *Synth. Met.* **2016**, 222, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.025>.
- (49) Subeesh, M. S.; Shanmugasundaram, K.; Sunesh, C. D.; Won, Y. S.; Choe, Y. Utilization of a Phenanthroimidazole Based Fluorophore in Light-Emitting Electrochemical Cells. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 4683–4687. <https://doi.org/10.1039/c5tc00151j>.
- (50) Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E. M.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. Bright, Emission Tunable Fluorescent Dyes Based on Imidazole and π -Expanded Imidazole. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20649–20664. <https://doi.org/10.1039/c2jm33891b>.
- (51) Eseola, A. O.; Li, W.; Gao, R.; Zhang, M.; Hao, X.; Liang, T.; Obl-Egbedi, N. O.; Sun, W. H. Syntheses, Structures, and Fluorescent Properties of 2-(1H-Imidazol-2-Yl)Phenols and Their Neutral Zn(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (19), 9133–9146. <https://doi.org/10.1021/ic9008703>.
- (52) Wang, S.; Beck, R.; Burd, A.; Blench, T.; Marlin, F.; Ayele, T.; Buxton, S.; Dagostin, C.; Malic, M.; Joshi, R.; Barry, J.; Sajad, M.; Cheung, C.; Shaikh, S.; Chahwala, S.; Chander, C.; Baumgartner, C.; Holthoff, H.-P.; Murray, E.; Blackney, M.; Giddings, A. Structure Based Drug Design: Development of Potent and Selective Factor IXa (FIXa) Inhibitors. *J. Med. Chem.* **2010**, 53 (4), 1473–1482. <https://doi.org/10.1021/jm901476x>.
- (53) Bideh, B. N.; Roldán-Carmona, C.; Shahroosvand, H.; Nazeeruddin, M. K. Ruthenium Phenanthroimidazole Complexes for near Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 9674–9679. <https://doi.org/10.1039/c6tc02729f>.
- (54) Haga, M. A. Synthesis and Protonation-Deprotonation Reactions of Ruthenium(II) Complexes Containing 2, 2'-Bibenzimidazole and Related Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **1983**, 75, 29–35. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91186-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91186-1).
- (55) Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. Ruthenium(IV)-Oxo Complexes: The Novel Utilization of Tertiary Pnicogen Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (5), 1472–1480. <https://doi.org/10.1021/ja00213a019>.
- (56) Paul Rillema, D.; Allen, G.; Meyer, T. J.; Conrad, D. Redox Properties of Ruthenium(II) Tris Chelate Complexes Containing the Ligands 2,2'-Bipyrazine, 2,2'-Bipyridine, and 2,2'-Bipyrimidine. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (11), 1617–1622. <https://doi.org/10.1021/ic00153a012>.
- (57) Nauth, A. M.; Otto, N.; Opatz, T. A-Cyanation of Aromatic Tertiary Amines Using Ferricyanide as a Non-Toxic Cyanide Source. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357 (16–17),

3424–3428. <https://doi.org/10.1002/adsc.201500698>.

- (58) Chen, Z.; Wang, Z.; Sun, J. Catalytic Enantioselective Synthesis of Tetrahydroisoquinolines and Their Analogues Bearing a C4 Stereocenter: Formal Synthesis of (+)-(8S,13R)-Cyclocelabenzine. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (26), 8426–8430. <https://doi.org/10.1002/chem.201301065>.
- (59) Merino, E.; Verde-Sesto, E.; Maya, E. M.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; Corma, A. Synthesis of Structured Porous Polymers with Acid and Basic Sites and Their Catalytic Application in Cascade-Type Reactions. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (6), 981–988. <https://doi.org/10.1021/cm400123d>.
- (60) Zhao, Y.; Li, J.; Li, C.; Yin, K.; Ye, D.; Jia, X. PTSA-Catalyzed Green Synthesis of 1,3,5-Triarylbenzene under Solvent-Free Conditions. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1370–1372. <https://doi.org/10.1039/c0gc00158a>.
- (61) Zhang, Y. B.; Furukawa, H.; Ko, N.; Nie, W.; Park, H. J.; Okajima, S.; Cordova, K. E.; Deng, H.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Introduction of Functionality, Selection of Topology, and Enhancement of Gas Adsorption in Multivariate Metal–Organic Framework-177. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2641–2650. <https://doi.org/10.1021/ja512311a>.
- (62) Ciszek, J. W.; Tour, J. M. Synthesis of Ladder Polyaromatics as New Molecular Device Candidates. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (13), 2801–2803. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.02.028>.
- (63) Estrada, L. A.; Neckers, D. C. Synthesis and Photophysics of Dibenz[a,c]Phenazine Derivatives. *Org. Lett.* **2011**, *13* (13), 3304–3307. <https://doi.org/10.1021/ol200354t>.
- (64) Hennrich, G.; Echavarren, A. M. New Persubstituted 1,3,5-Trisubstituted Benzenes via Sonogashira Coupling. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (6), 1147–1149. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.12.011>.
- (65) Lim, S. H.; Cohen, S. M. Self-Assembled Supramolecular Clusters Based on Phosphines and Coinage Metals: Tetrahedra, Helicates, and Mesocates. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (14), 7862–7872. <https://doi.org/10.1021/ic302840x>.
- (66) Zhang, D.; Wen, Y.; Xiao, Y.; Yu, G.; Liu, Y.; Qian, X. Bulky 4-Tritylphenylethynyl Substituted Boradiazaindacene: Pure Red Emission, Relatively Large Stokes Shift and Inhibition of Self-Quenching. *Chem. Commun.* **2008**, 4777–4779. <https://doi.org/10.1039/b808681h>.
- (67) Li, Q.; Rukavishnikov, A. V.; Petukhov, P. A.; Zaikova, T. O.; Keana, J. F. W. Nanoscale 1,3,5,7-Tetrasubstituted Adamantanes and p-Substituted Tetraphenylmethanes for AFM Applications. *Org. Lett.* **2002**, *4* (21), 3631–3634. <https://doi.org/10.1021/ol026495+>.
- (68) Estrada, L. A.; Neckers, D. C. Synthesis and Photophysics of Ambipolar Fluoren-9-Ylidene Malononitrile Derivatives. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (21), 8484–8487. <https://doi.org/10.1021/jo901869g>.
- (69) Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Yu-hung, C.;

- Alemaný, L. B.; Sasaki, T.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. Surface-Rolling Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (14), 4854–4864. <https://doi.org/10.1021/ja058514r>.
- (70) W Sing, K. S.; Everett, D. H.; W Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- (71) Lun, D. J.; Waterhouse, G. I. N.; Telfer, S. G. A General Thermolabile Protecting Group Strategy for Organocatalytic Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5806–5809. <https://doi.org/10.1021/ja202223d>.

Capítulo 4
Catalizadores quirales solubles e
inmovilizados sobre POPs basados en
BINOLEs. Aplicaciones en catálisis
asimétrica

4.1.Introducción

Los compuestos enantioméricamente puros son muy importantes en campos como la medicina, farmacia, nutrición o materiales con propiedades ópticas. La obtención de este tipo de sustancias puede realizarse principalmente de tres formas: i) emplear como materiales de partida compuestos quirales enantioméricamente puros; ii) sintetizar el compuesto deseado en forma racémica y posteriormente separar ambos enantiómeros; iii) utilizar catalizadores quirales para llevar a cabo síntesis asimétrica en la cual solo se forme el enantiómero deseado. Las dos primeras estrategias presentan como principales inconvenientes la falta de disponibilidad en el primer caso y la posibilidad y el elevado coste que supone la separación de una mezcla racémica ya sea por métodos físicos o químicos. Por tanto, la estrategia más interesante es el empleo de catalizadores quirales que conducen directamente al enantiómero puro deseado.

El objetivo de la síntesis o catálisis enantioselectiva es producir productos quirales a partir de sustratos no quirales aprovechando la presencia de reactivos quirales. Estos últimos reactivos juegan un papel muy importante dentro del mecanismo de reacción ya que son los responsables de generar estados de transición diaestereoméricos que conducen a los dos enantiómeros para que uno de ellos se forme preferentemente. El control de la estereoselectividad se basa en el uso de moléculas que poseen solo elementos de simetría de rotación pura y que pertenecen a los grupos de simetría C_n o D_n , lo que permite la predicción de la enantioselectividad debido a la presencia de una sola especie reactiva definida. Por ello, surge un especial interés en desarrollar catalizadores basados en sistemas de binaftaleno.¹

Se han descrito ligandos quirales capaces de actuar como catalizadores asimétricos bien como ligandos libres, unidos a un centro metálico o también inmovilizados sobre soportes para su aplicación tanto en catálisis homogénea como en catálisis heterogeneizada. Algunos de ellos están basados en derivados de TADDOL, BINAP o BINOL y catalizan reacciones de ciclación, hidrogenación, adición, etc.²

Existen diferentes ejemplos de polímeros orgánicos porosos con sitios catalíticos quirales que actúan como catalizadores heterogeneizados combinados con un metal³⁻⁸ y algunos ejemplos de sistemas catalíticos que no tienen metales en su estructura como el

catalizador Jørgensen-Hayashi o el ácido fosfórico derivado de BINOL introducido en redes poliméricas nanoporosas^{9,10} o COFs.^{11,12}

4.2. Resultados y discusión

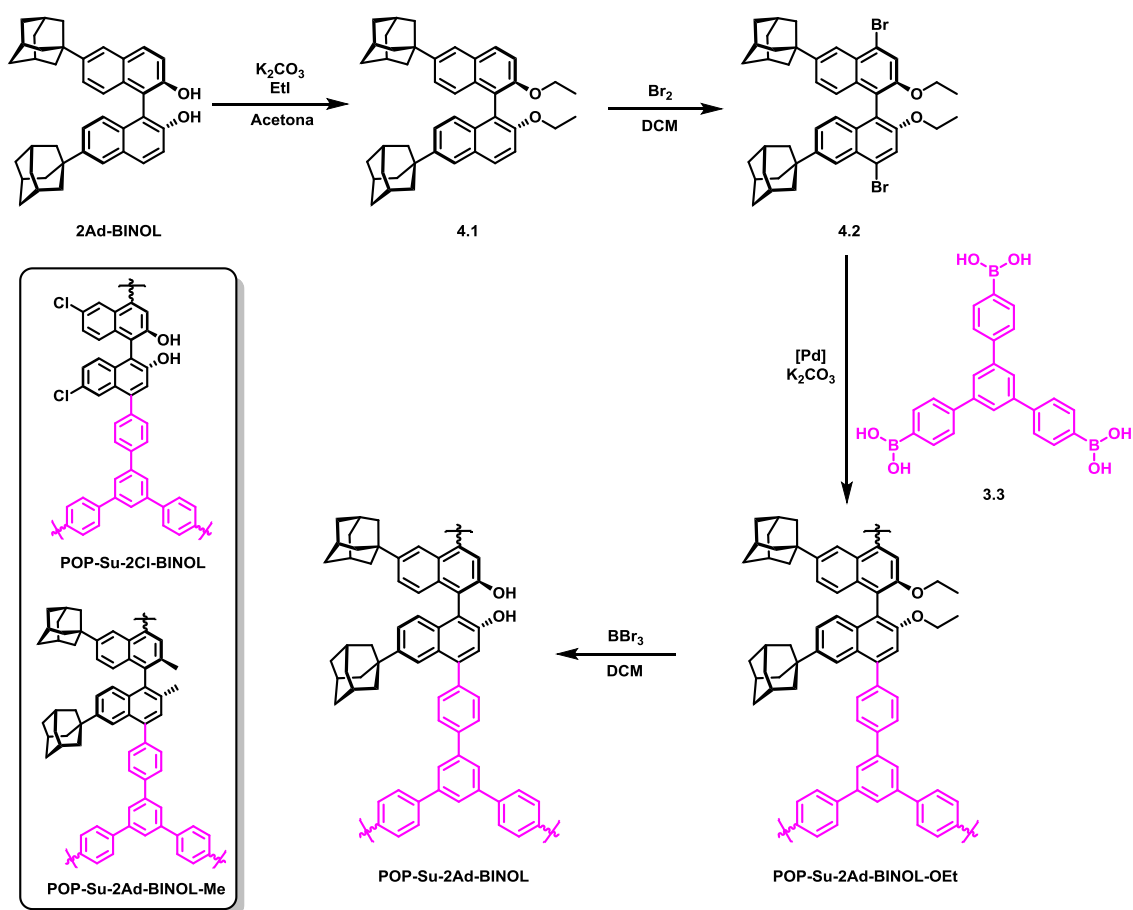
En este capítulo se presenta el diseño, la síntesis y caracterización sencilla y rápida “de abajo hacia arriba” (*bottom-up*), de derivados de 1,1'-binaftilo-2,2'-diol (BINOL) que tienen grupos voluminosos insertados en una estructura porosa polimérica aromática y su aplicación como catalizadores para diferentes reacciones. En primer lugar se describe la síntesis y caracterización de derivados de BINOL que en combinación con $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ se emplearán como catalizadores para la reacción de adición asimétrica de ZnEt_2 a benzaldehído. En segundo lugar, se describe la síntesis de los correspondientes ácidos fosfóricos (BINOL-P) que se utilizarán como catalizadores ácidos frente a dos tipos de reacciones, ciclación de antranilamida con benzaldehídos y transferencia de hidrógeno a *N*-heterociclos. Finalmente, los derivados BINOL-P se utilizarán como ligandos para obtener complejos metálicos de rodio (BINOL-Rh) y se aplicarán como catalizadores en la reacción de ciclopropanación de estireno. Todos ellos se estudian como catalizadores solubles y heterogeneizados a través de su inmovilización sobre redes aromáticas porosas PAFs.

4.2.1. Síntesis y caracterización de polímeros orgánicos porosos con adamantil-BINOL como unidad estructural (POPs-Ad-BINOL)

La molécula de BINOL enantiomérico puro¹³⁻¹⁸ y sus derivados son importantes auxiliares y ligandos para reacciones asimétricas y se han aplicado en diferentes reacciones modelo.¹⁹⁻²² El esqueleto BINOL se seleccionó como molécula base porque presenta una rigidez estructural que puede contribuir al ensamblaje de las redes rígidas de POPs. Por otra parte, tiene disponibles las posiciones 4,4' del anillo de naftaleno para incorporar halógenos (iodo o bromo) que permitirán un acoplamiento cruzado con ácidos borónicos y construir una red polimérica quiral.

La síntesis del polímero quiral **POP-Su-2Ad-BINOL** se describe en el **Esquema 4.1**.²³⁻²⁷ El precursor **2Ad-BINOL** se preparó fácilmente a partir de una disolución de (*R*)-BINOL (disponible comercialmente) y 1-adamantanol en dicloroetano a temperatura ambiente. Su estructura y su fórmula molecular se confirmaron mediante RMN de ^1H y ^{13}C y por HRMS. El **POP-Su-2Ad-BINOL-OEt** se preparó mediante una reacción de

acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura entre (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-dibromo-1,1'-binaftilo (**4.2**) y el ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (**3.3**) usando Pd(dppf)₂Cl₂ como catalizador siendo la reacción activada por microondas bajo atmósfera inerte. El precipitado resultante se filtró y se lavó varias veces con agua y con una disolución acuosa de KCN para la eliminación total de trazas de Pd(0). Los grupos etoxilo se eliminaron por tratamiento con tribromuro de boro en diclorometano seco a -78 °C obteniéndose de esta forma **POP-Su-2Ad-BINOL** con los grupos hidroxilo quirales libres. Los polímeros se obtuvieron con altos rendimientos como sólidos amarillos insolubles en agua y en los disolventes orgánicos más comunes. Con el fin de confirmar que los enlaces C-C se forman correctamente se sintetizan los modelos solubles en las mismas condiciones como se representa en el **Esquema A.13**.



Esquema 4.1. Síntesis de **POP-Su-2Ad-BINOL**.

El nuevo catalizador heterogeneizado quiral se caracterizó por ¹³C RMN y FTIR (**Figura A.15**). El espectro FTIR de **POP-Su-2Ad-BINOL** confirma la incorporación de ambos monómeros en la estructura polimérica observándose una banda a 3529 cm⁻¹

correspondiente al OH libre. El espectro de ^{13}C RMN muestra señales a 150-110 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos y tres señales de carbonos alifáticos de adamantilo a 45-25 ppm.

Se realizó el análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno y se pudo observar una alta estabilidad térmica con una temperatura de descomposición a 450 °C (**Figura A.18a**).

Tabla 4.1. Áreas específicas y propiedades porosas para **POPs-Su-BINOL**.

Entrada	Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamaño de poro (nm) ^c
1	POP-Su-2Ad-BINOL-OEt	337	0,219	2,60
2	POP-Su-2Ad-BINOL	365	0,248	2,96
3	POP-Su-2Cl-BINOL	406	0,246	2,43
4	POP-Su-2Ad-BINOL-Me	196	0,128	2,62

^aCalculado a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^b $P/P_0 = 0,99$. ^cDeterminado por el método N_2 -DFT.

Las propiedades porosas se midieron obteniendo las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K (**Figura 4.1a**) e indicaron que **POP-Su-2Ad-BINOL** es un material poroso con un área superficial BET de $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (**Tabla 4.1**). La isoterma es de tipo I (según la clasificación de la IUPAC).²⁸ Para evaluar el efecto de los sustituyentes sobre el núcleo de binaftilo en la porosidad, preparamos un monómero 6,6'-Cl-sustituido y el polímero correspondiente (**POP-Su-2Cl-BINOL**)^{29,30} que tiene un área BET de $406 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y otro con grupos metilo en posición 1,1' en lugar de grupos OEt (**POP-Su-2Ad-BINOL-Me**)³¹ con una BET de $196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se puede observar una clara disminución en el área en este segundo caso que puede ser debida a la diferencia de tamaño de los sustituyentes en las posiciones 6,6' y 1,1'. Las distribuciones de tamaño de poro se muestran en la **Figura 4.1b** e indican una tendencia muy similar para todos ellos a excepción del que tiene los grupos etoxilo en las posiciones 1,1'.

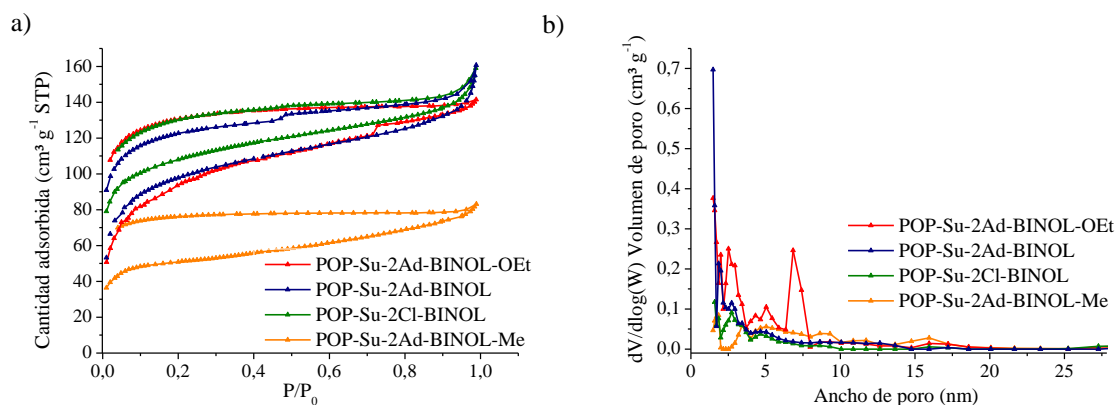


Figura 4.1. Propiedades porosas para **POPs-Su-BINOL**: a) Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N_2 -DFT.

4.2.2. Aplicación catalítica de POP-Su-2Ad-BINOL

Como ya hemos comentado anteriormente, los BINOLES tienen un gran impacto no solo en catálisis asimétrica en reacciones de adición³² sino también en el reconocimiento fluorescente de determinadas moléculas en agua³³ o sensores ópticos³⁴ entre muchas otras.

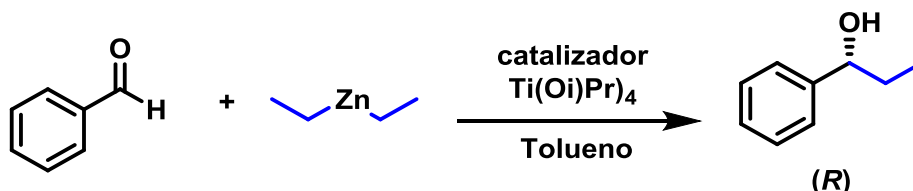
4.2.2.1. Adición de dietilcinc a benzaldehído

La evaluación de **POP-Su-2Ad-BINOL** como ligando quiral heterogeneizado se llevó a cabo en presencia de $Ti(O^iPr)_4$ (**Esquema A.15**). El complejo **POP-Su-2Ad-BINOL-[Ti]** resultante se utilizó como catalizador en la reacción modelo de adición de dietilcinc a benzaldehído. Los resultados se compararon con los obtenidos con el correspondiente catalizador soluble **2Ad-BINOL-[Ti]** (**Tabla 4.2, Entradas 1 y 2**).

Como se muestra en la **Tabla 4.2**,^{23,36,37} cuando los derivados **2Ad-BINOLES** (soluble y sólido) se trataron con $Ti(O^iPr)_4$, se obtienen sistemas altamente activos en la adición de dietilcinc a benzaldehído para proporcionar (*R*)-1-fenilpropan-1-ol. Las reacciones son cuantitativas y selectivas hacia el alcohol secundario. El exceso enantiomérico obtenido con el catalizador heterogeneizado (**Entrada 2**) fue del 88%, muy similar al obtenido con el correspondiente catalizador soluble (**Entrada 1**). En comparación con otros sistemas heterogeneizados encontramos que **POP-Su-2Ad-BINOL-[Ti]** proporciona un exceso enantiomérico mejor que los polímeros basados en 1,1'-binaftilo preparados mediante una reacción de trimerización de grupos alquino terminales (**Entrada 5**).⁵ Cuando el BINOL está soportado en Zr-fosfonato se obtiene solo un 59% de ee (**Entrada 6**)³⁸ mientras que si se emplea un polímero poroso quiral basado en (*R,R*-

tetraaril-1,3-dioxolano-4,5-dimetanol (TADDOL) se consiguen ee similares (91%) pero teniendo en cuenta que la reacción en este caso se realiza a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas (**Entrada 7**).³

Tabla 4.2. Etilación asimétrica de benzaldehído catalizado por 2Ad-BINOL-[Ti].



Entrada	Catalizador	Conversión % ^c (h)	ee (%) ^d
1	2Ad-BINOL-[Ti] ^a	91 (1)	87,0
2	POP-Su-2Ad-BINOL-[Ti] ^b	100 (3)	88,0
3	2 ciclos (sin regeneración)	50 (3)	35,4
4	7 ciclos (con regeneración)	90 (3)	65
5	CCP-2	94 (16)	68
6	ZrL ₃	95 (16)	59
7	TADDOL-CPP	86 (48)	91
8	MMB40-OTi	99 (2)	39,8
9	TADP5	88 (48)	94
10	CMOF-3b	99 (toda la noche)	82

^a2Ad-BINOL/[Ti]/Aldehído/[Zn] (0,1/1/1/3), 1 h. ^bPOP-Su-2Ad-BINOL/[Ti]/Aldehído/[Zn] (20 mg/10/7/20), 3 h. ^cDeterminado por CG utilizando dodecano como referencia interna. ^dCG usando una columna quiral CP-Chirasil-Dex (100 °C 5 min; 2 °C/min hasta 130 °C; t₁ (R) = 21,3 min; t₂ (S) = 21,9 min.³⁵

Otros ejemplos que podemos encontrar en la bibliografía son los que se describen a continuación. Cuando se incorpora (R)-BINOL en PMOs (*Periodic Mesoporous Organosilica*-organosílices mesoporosas ordenadas) y después se coordina a Ti(OⁱPr)₄, es capaz de catalizar la adición asimétrica de dietilcinc a benzaldehído con altas conversiones (99%) y enantioselectividades moderadas (39,8%) (**Entrada 8**).³⁹ Sin embargo, cuando se incorporó un 3-aril H8-BINOL en la superficie del gel de sílice y el ligando soportado resultante se usó en la alquilación de *p*-clorobenzaldehído en presencia de Ti(OⁱPr)₄ produce el alcohol correspondiente con altas enantioselectividades y conversiones.⁴⁰ También se probó con un areno pilar[5] basado en TADDOL para la reacción de adición de dietilcinc a benzaldehído a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ proporcionando el (S)-1-fenilpropan-1-ol con un 88% de conversión y un 94% de ee después de 48 h (**Entrada 9**).⁴¹ También se describe un Cu-

MOF con un ligando quiral tetracarboxilato derivado de 1,1'-bi-2-naftol (CMOF-3b) que proporciona una alta conversión (99%) y una muy buena enantioselectividad (82%) después de reaccionar durante la noche (**Entrada 10**).⁴²

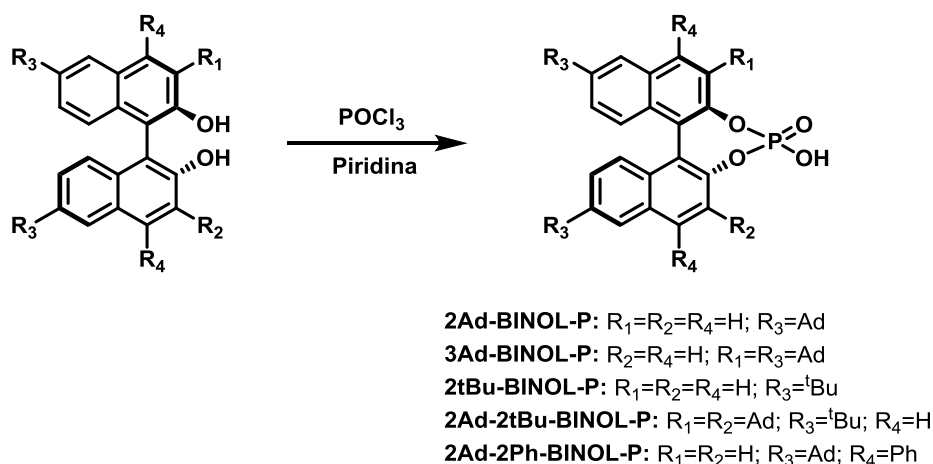
Con respecto al mecanismo de etilación asimétrica de aldehídos catalizados por un sistema ligando quiral/Ti(OⁱPr)₄, parece que la especie activa consiste en un complejo de titanio bimetalico con un titanio coordinado al ligando BINOLato y el otro con un grupo alquilo ([BINOLato)Ti(aldehído)(O-*i*-Pr)₂]-[Ti(O-*i*-Pr)₃Et].^{43,44}

Por último, hemos examinado la reciclabilidad y reutilización del catalizador **POP-Su-2Ad-BINOL-[Ti]**. El sólido se recuperó fácilmente de la mezcla de reacción mediante centrifugación seguida de varios lavados con HCl (1N), H₂O, MeOH, THF y acetona. El catalizador recuperado pudo realizar la adición de dietilcinc a benzaldehído durante siete ciclos sin pérdida de conversión. Durante los procesos de lavado y reciclado los residuos de óxidos de zinc y/o titanio podrían haberse inmovilizado dentro del material lo que conduciría a una disminución en la enantioselectividad pero no en la conversión (**Tabla 4.2, Entradas 3 y 4**). Se han descrito previamente resultados similares con un catalizador de TADDOL-CPP³ y un Cu-MOF.⁴²

4.2.3. Síntesis y caracterización de los catalizadores solubles y heterogeneizados basados en ligandos BINOL-ácido fosfórico (BINOLES-P)

Una vez tenemos los **Ad-BINOLES**, hemos querido ir un paso más allá y preparar una serie de ácidos fosfóricos para ser utilizados como organocatalizadores y como ligandos para complejos de rodio(II). Los catalizadores ácidos de Brønsted son organocatalizadores importantes para una gran cantidad de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono. Los ácidos de Brønsted se clasifican como neutros (tiourea y TADDOL) y ácidos de Brønsted más fuertes, como los ácidos fosfóricos.⁴⁵ Los ácidos fosfóricos quirales han propiciado una considerable atención en la preparación de entornos quirales eficientes en la organocatálisis y en la catálisis de metales de transición debido a su comportamiento ácido-base Brønsted, enlaces de hidrógeno, contra-aniones y ligandos hacia los metales.^{17,46-50} Los ácidos BINOLES-P se encuentran entre los catalizadores más importantes que se utilizan para la organocatálisis heterogénea.

Inicialmente hemos preparado una serie de compuestos solubles con sustituyentes alquilo voluminosos (**BINOLES-P**). En el **Esquema 4.2**⁵¹ se muestra la síntesis general de los ácidos fosfóricos a partir de (*R*)-**BINOLES** por reacción con POCl₃ en piridina a temperatura ambiente y posterior hidrólisis que da lugar a sólidos cristalinos blancos enantioméricamente puros con altos rendimientos.



Esquema 4.2. Síntesis general de **BINOLES-P**.

Los análisis por RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P, FTIR y HRMS, confirman la estructura y la masa molecular de todos ellos. Como ejemplo, en la **Figura 4.2**, se muestran los espectros de RMN de ¹H y ¹³C para **2Ad-BINOL** y **2Ad-BINOL-P**. En ambos se observa como las señales correspondientes a la parte alifática (1,5-2,5 ppm en la **Figura 4.2a** y 25-45 ppm en la **Figura 4.2b**) permanecen inalteradas mientras que las señales correspondientes a la parte aromática (7-8 ppm en la **Figura 4.2a** y 105-155 ppm en la **Figura 4.2b**) se modifican ligeramente debido a la incorporación del grupo PO₂H en la molécula.

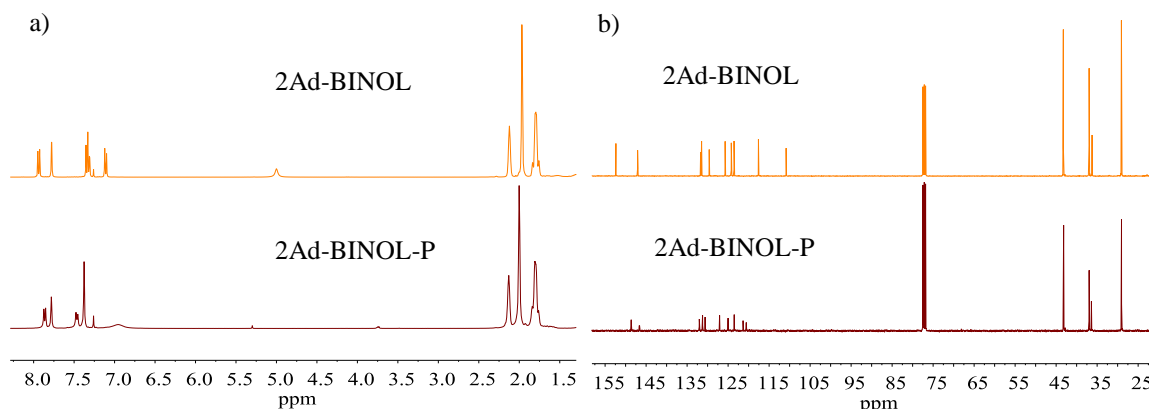


Figura 4.2. Comparativa de **2Ad-BINOL** vs **2Ad-BINOL-P** en CDCl₃: a) ¹H RMN; b) ¹³C RMN.

La preparación del catalizador heterogeneizado y reciclable **POP-Su-2Ad-BINOL-P** se llevó a cabo de la misma forma que los modelos solubles con **POP-Su-2Ad-BINOL** como polímero de partida. En este caso el sólido se lavó a fondo con una disolución acuosa de HCl, EtOH y THF para proporcionar el polímero ácido como un polvo amarillo insoluble.

Se analiza el espectro FTIR indicando una funcionalización exitosa al compararlo con el material de partida **POP-Su-2Ad-BINOL** (**Figura A.15a**) en el cual se observa el ensanchamiento en la región de $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de tres nuevas bandas a 1250 , 1083 y 957 cm^{-1} . La espectroscopía de RMN ^{13}C -CP-MAS en estado sólido muestra señales anchas entre 150 y 110 ppm , una señal a 146 ppm correspondiente a los carbonos de arilo unidos a los átomos de oxígeno y otro centrado en 127 ppm que se puede atribuir a los carbonos de arilo sustituidos. Los grupos adamantilo alifáticos aparecen a 43 , 27 y 19 ppm (**Figura A.16a**). El espectro de ^{31}P -RMN muestra una señal centrada a $3,83\text{ ppm}$ en una posición similar a su homólogo soluble **2Ad-2Ph-BINOL-P** (**Figura A.16b**).

El análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno (**Figura A.18b**) revela su alta estabilidad térmica con una temperatura de descomposición a $475\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las propiedades porosas se analizaron mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K las cuales muestran una isoterma característica de los materiales microporosos (**Figura 4.3**, **Tabla 4.3**). El derivado final de ácido fosfórico tiene un área BET de $248\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, hecho que indica que la fosforilación no altera demasiado las propiedades de porosidad del material. El resultado del volumen total de poro es de $0,18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ a $P/P_0 = 0,99$.

Tabla 4.3. Áreas específicas y propiedades porosas para **POPs-Su-BINOL**.

Entrada	Material	$S_{\text{BET}}\text{ (m}^2\text{ g}^{-1})^a$	$V\text{ (cm}^3\text{ g}^{-1})^b$	Tamaño de poro (nm) ^c
1	POP-Su-2Ad-BINOL	365	0,248	2,96
2	POP-Su-2Ad-BINOL-P	248	0,180	2,72

^aCalculado a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^b $P/P_0 = 0,99$. ^cDeterminado por el método N_2 -DFT.

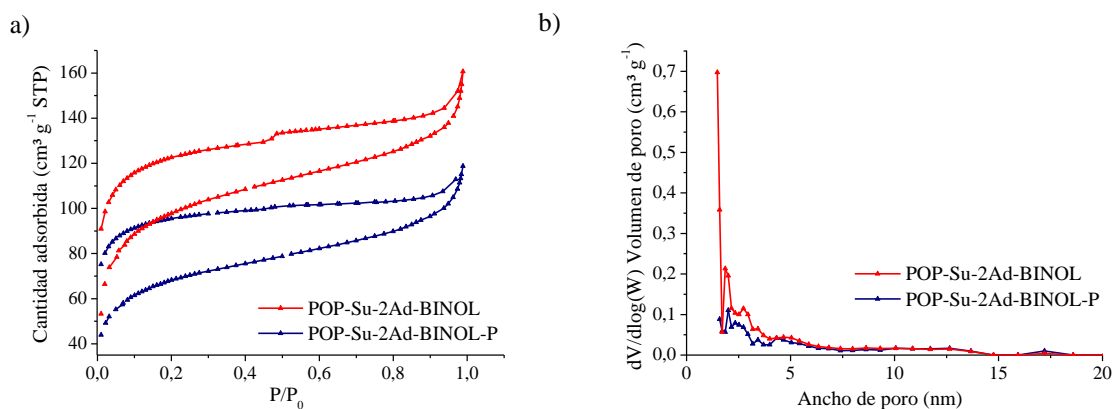


Figura 4.3. Propiedades porosas para **POPs-Su-BINOL**: a) Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N_2 -DFT.

La morfología y la textura también se estudiaron mediante SEM y muestra los agregados típicos de las estructuras esféricas descritas para este tipo de polímeros porosos (**Figura A.18d**).

4.2.4. Aplicaciones catalíticas de los BINOLES-P

Una de las principales características de estos catalizadores es su bifuncionalidad, es decir, pueden actuar como ácidos de Brønsted a través del hidrógeno del grupo fosfato (P-O-H) y como bases de Brønsted por medio de los dos pares de electrones libres que posee el átomo de oxígeno del enlace P=O.⁵² Por tanto, estos catalizadores ácidos quirales BINOLES-P se han utilizado en diferentes reacciones enantioselectivas como reacciones de transferencia de hidrógeno,⁵³ acilación de productos naturales,⁵⁴ reacciones de tipo Mannich,⁵⁵ reacciones de cicloadición,⁵⁶ síntesis de policaprolactonas,⁵⁷ etc.

4.2.4.1. Ciclación de antranilamida con benzaldehídos

Las 2-fenil-2,3-dihidroquinazolin-4-onas son una familia de compuestos en los que las diferentes sustituciones muestran una importante actividad farmacológica, biológica y medicinal.⁵⁸⁻⁶² Además, se ha descrito que sus enantiómeros tienen diferentes bioactividades⁶³ como por ejemplo las 2,3-quinazolinonas disustituidas que tienen actividades antivirales y antihipertensivas.^{59,64}

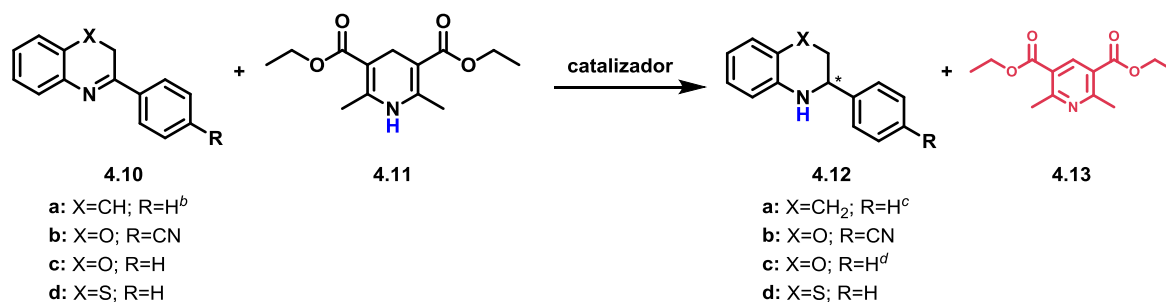
Existen diferentes métodos sintéticos para preparar estos compuestos usando líquidos iónicos como catalizadores,⁶⁵ [bmim]HSO₄,⁶⁶ algunos ácidos de Brønsted,⁶⁷ ácido fosfórico,^{68,69} etc. Estos procedimientos presentan desventajas tales como condiciones nocivas de reacción, largos tiempos de reacción y bajos rendimientos además del uso de

El catalizador heterogeneizado **POP-Su-2Ad-BINOL-P** puede separarse fácilmente mediante centrifugación y reutilizarse en ciclos sucesivos. Para cada uno de ellos, se observaron conversiones > 99% (**Tabla A.3**). La selectividad disminuye después de cinco ciclos produciendo la imina. Después de un proceso de regeneración con HClO₄ se recuperó la selectividad al producto cíclico. Además, realizamos experimentos de extracción en caliente para verificar la heterogeneidad del catalizador. El catalizador se separó del medio de reacción cuando la conversión del sustrato fue de 20% y después de 24 horas no se observó conversión adicional, lo que demuestra que el catalizador es básicamente heterogeneizado.

4.2.4.2. Transferencia de hidrógeno

Para establecer la versatilidad de estos catalizadores **BINOL-P**, también se aplicaron en un tipo de reacción catalizada por ácidos de Brønsted: la transferencia de hidrogeno (**Tabla 4.5**).^{71,72} Los sustratos de elección son *N*-heterociclos⁷³ (2-fenilquinolina, 2-fenilbenzoxazina⁷⁴ y 2-fenilbenzotiazina⁷⁵) y como fuente de hidrógeno se utiliza el Éster de Hantzsch (1,4-dihidro-2,6-dimetil-3,5-piridindicarboxilato de dietilo)⁷⁶. Como se puede observar, se obtuvieron altos rendimientos en tiempos de reacción cortos con bajo exceso enantiomérico. Las temperaturas más bajas no afectaron a la selectividad pero disminuyeron el rendimiento del producto. Se puede observar que la 2-fenilbenzotiazina se reduce fácilmente sin envenenamiento del catalizador.

Se plantea un posible mecanismo de reacción similar al descrito anteriormente para la transferencia de hidrógeno de benzoxazinas y quinolonas.^{77,78} Primero, la protonación de la imina cíclica por el ácido fosfórico se produce dando un par de iones de fosfato de iminio. En segundo lugar, la transferencia de hidruro del Éster de Hantzsch proporciona el producto buscado y la sal de piridinio y finalmente una transferencia de protones cierra el ciclo produciendo la piridina de Hantzsch.

Tabla 4.5. Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por **BINOLES-P**.^a


Entrada	Catalizador	X	Disolvente	T (°C)	Conversión (%) ^e	ee (%) ^f
1	2Ad-2Ph-BINOL-P	CH	THF	35	77,2	19,5
2		CH	THF	RT	64,8	19,8
3		CH	THF	35	20,0	41,9
4		CH	THF	-15	3,7	36,0
5		CH	Tolueno	35	94,1	15,0
6		CH	Tolueno	10	96,7	22,0
7	3Ad-BINOL-P	O	CHCl ₃	RT	99 (80) ^g	31,4
8		O	DCM	RT	99	34,5
9		O	Tolueno	RT	99	24,4
10		O	THF	RT	99	23,0
11		O	CHCl ₃	0	99	34,6
12		O	CHCl ₃	-78	99	35,6
13	2Ad-BINOL-P	O	CHCl ₃	RT	99	12,7
14	2Ad-2Ph-BINOL-P	O	CHCl ₃	RT	99	15,1
15	POP-Su-2Ad-BINOL-P	O	CHCl ₃	RT	99	2,5
16		S	CHCl ₃	RT	99 ^g	9,9
17 ^h	3Ad-BINOL-P	O	CHCl ₃	RT	73 ^g	12,6

^aCondiciones de reacción: sustrato (1 eq.), Éster de Hantzsch (1,25 eq.), catalizador (5%), disolvente (2 mL).

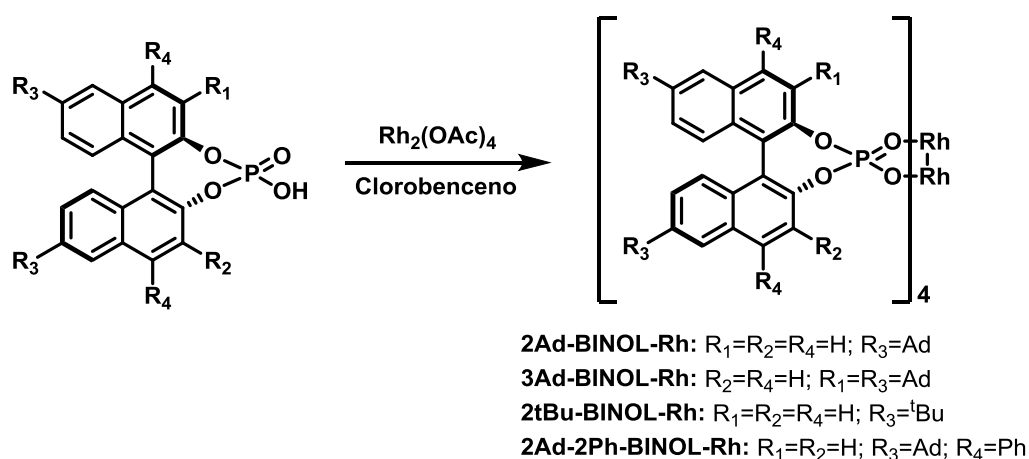
^b2-fenilquinolina. ^cEnantiómero mayoritario (R): t₁ (S) = 16,5 min; t₁ (R) = 22,5 min.⁷⁹ ^dEnantiómero mayoritario (R): t₁ (R) = 10,6 min; t₁ (S) = 13,6 min.⁸⁰ ^eDeterminado por CG y ¹H RMN. ^fDeterminado por HPLC usando una columna Chiracel-OD. ^gRendimiento aislado. ^hR = CN.

4.2.5. Síntesis y caracterización de complejos metálicos BINOLES-Rh

Los complejos de dirodio quiral son catalizadores efectivos para la descomposición de compuestos diazo. Esos complejos se obtienen generalmente con cuatro ligandos

quirales como carboxilatos, imidatos o fosfatos de biarilo. Los complejos $\text{Rh}_2(\text{biarilfosfato})_4$ se preparan por reacción de $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ con el correspondiente fosfato de hidrógeno y se usan como catalizadores quirales para diferentes reacciones.^{81–87} Los complejos de dirodio con sustituyentes en las posiciones 3,3' del BINOL son escasos⁸⁵ y se ha demostrado la importancia de dicha sustitución en la catálisis de ácido fosfórico quiral.⁷⁷ Aquí describimos la síntesis de una serie de complejos de dirodio con diferentes sustituyentes en las posiciones 3,3' y 6,6' del BINOL para evaluar el efecto de tales grupos sobre la reactividad y la enantioselectividad en la ciclopropanación enantioselectiva del estireno.

Los complejos de dirodio(II) se prepararon de acuerdo a la literatura calentando a reflujo ocho equivalentes de fosfato de (*R*)-1,1'-binaftilo enantioméricamente puro con $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ en clorobenceno (**Esquema 4.3**).^{81,85} Este método es eficiente para la introducción de ligandos voluminosos porque al usar un sistema Soxhlet con arena y Na_2CO_3 se elimina el ácido acético que se va generando en el medio de reacción. El complejo deseado se aisló con un rendimiento del 50%. El efecto de la sustitución en la posición 3 se examinó mediante la síntesis de **3Ad-BINOL-Rh** con un rendimiento del 45%.



Esquema 4.3. Síntesis general de **BINOLES-Rh**.

Se caracterizan mediante RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P y FTIR y se confirma su masa molecular por MALDI/TOF-MS. Se representan los espectros de ^1H y ^{13}C (**Figura 4.4a** y **Figura 4.4b**) y ^{31}P (**Figura 4.4c**) observándose en este último un desplazamiento de la señal hacia campos más bajos a consecuencia de la incorporación de dos átomos de Rh para formar el complejo metálico.

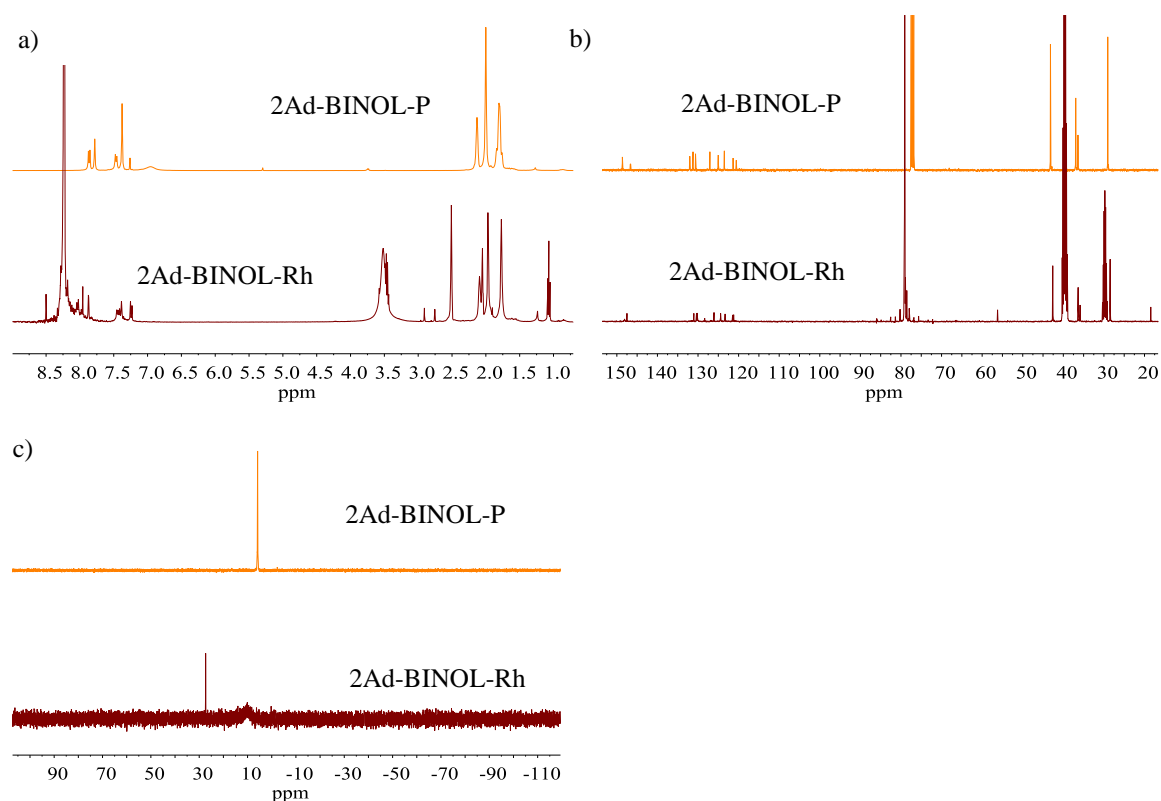


Figura 4.4. Comparativa de **2Ad-BINOL-P** (CDCl_3) vs **2Ad-BINOL-Rh** (Acetona): a) ^1H RMN; b) ^{13}C RMN y c) ^{31}P RMN.

El complejo **POP-Su-2Ad-BINOL-Rh** se preparó de la misma forma que la descrita para los catalizadores solubles. El complejo deseado se aisló como un sólido verdoso con una carga de Rh de 1,5% (determinado por análisis ICP-OES). La estructura molecular corresponde a un ligando de fosfato y los ligandos de acetato permanecen coordinados al rodio como se puede observar en el espectro RMN de ^{13}C (**Figura A.17a**) con señales correspondientes a los carbonos aromáticos entre 151 y 115 ppm; grupos adamantilo (43, 37 y 29 ppm) y CH_3 por parte del acetato a 24 ppm. El espectro de RMN de ^{31}P muestra una señal a 6,5 ppm (**Figura A.17b**) en una posición similar al material de partida.

El análisis termogravimétrico (**Figura A.18c**) muestra la alta estabilidad térmica de este complejo (500 °C). Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K muestran una disminución del área superficial a $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

4.2.6. Aplicación catalítica de los BINOLES-Rh

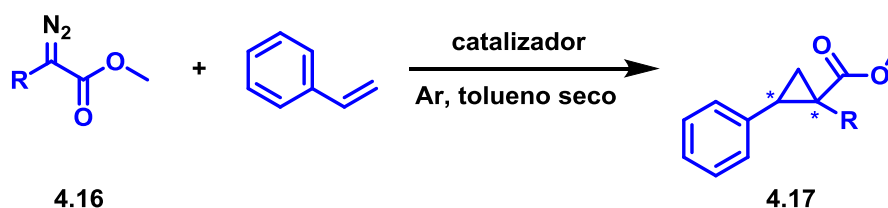
La combinación de catalizadores quirales orgánicos con metales (generalmente metales de transición) ha suscitado un gran interés en el desarrollo de procesos enantioselectivos. A partir de ligando BINOLES-P se han preparado una gran variedad de

catalizadores quirales organometálicos basados en Au, Zn, Ir, Ru, Cu, Rh, etc.⁸⁸ En el caso de los BINOLES-Rh las reacciones de ciclopropanación⁸² y descomposición de diazocompuestos⁸⁵ son las más representativas.

4.2.6.1. Ciclopropanación de estireno

La preparación de ciclopropanos empleando catalizadores enantioselectivos ha sido de gran interés farmacéutico. Con los complejos Rh en la mano, evaluamos su eficiencia catalítica para la ciclopropanación de estireno con 2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato de metilo^{89,90} (**Tabla 4.6**).⁹¹ Los catalizadores solubles tienen una excelente reactividad (conversión 100% y 96%) y el ciclopropano se obtuvo como un diastereómero único (> 98:2 dr) siendo estos datos comparables a los descritos previamente para los catalizadores dibromobinaftofosfato-Rh.^{81,85}

Los catalizadores **2Ad-BINOL-Rh**, **2tBu-BINOL-Rh** y **2Ad-2Ph-BINOL-Rh** proporcionaron el ciclopropano en una de las formas enantioméricas predominante. Sin embargo, es importante tener en cuenta que **3Ad-BINOL-Rh** (con un grupo adamantilo en la posición 3) da el enantiómero contrario. Con el catalizador heterogeneizado **POP-Su-2Ad-BINOL-Rh** obtenemos también una excelente reactividad (conversión > 90%) y el ciclopropano que se obtuvo fue como diastereómero único (99:1 dr) con un 12% de ee. El mecanismo de la ciclopropanación catalizada por **BINOLES-Rh** debería ser similar al investigado computacionalmente utilizando $\text{Rh}_2(\text{formiato})_4$ como modelo.⁹²

Tabla 4.6. Ciclopropanación de estireno catalizada por **BINOLES-Rh**.^a

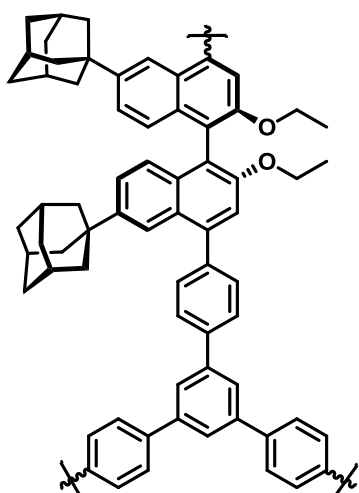
Entrada	Catalizador	R	Conversión (%) ^b	d.r. (%) ^b	ee (%) ^c
1	2Ad-BINOL-Rh		100	97,8	48,9
2	3Ad-BINOL-Rh		97	97,7	37,2
3	2tBu-BINOL-Rh	ClPh	96	98,0	49,9
4	2Ad-2Ph-BINOL-Rh		91	98,0	17,9
5	POP-Su-2Ad-BINOL-Rh		90	99,0	12,0
6	$\text{Rh}_2(\text{R-BNP})_4$ ⁹³	Ph	85	-	40,0
7	1a, 2a, 2b ⁸⁵	Ph	74-82	-	23-43
8	$\text{Rh}_2(\text{R-BNP})_4$ ⁹⁴	ClPh	89	-	57

^aCondiciones de reacción: estireno (1 eq.), 2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato (1,5 eq.), tolueno (1 mL), catalizador (1% mol basado en Rh). ^bDeterminado por CG. Diastereoisómero mayoritario (*E*): t_1 (*E*) = 37,2 min; t_2 (*Z*) = 37,9 min. ^cDeterminado por HPLC en una columna quiral Chiracel-OD.

4.3. Parte Experimental

4.3.1. Síntesis y caracterización de POPs-Su-BINOL

Síntesis de POP-Su-Ad-BINOL-OEt

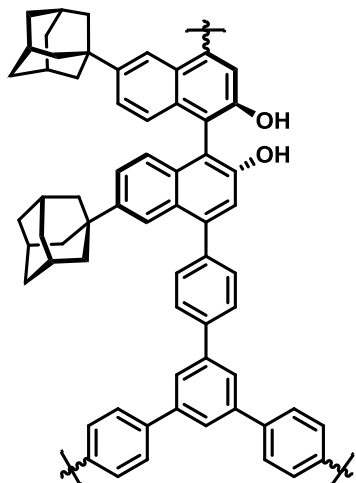


Se preparó mediante un acoplamiento de Suzuki-Miyaura activado por microondas. (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-dibromo-1,1'-binaftilo (40 mg, 0,052 mmol, 1 eq.), 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-ácido triborónico (22,7 mg, 0,052 mmol, 1 eq.), K_2CO_3 (0,4 ml, 2M, 4,2 eq.) y THF seco (1,6 ml) se introdujeron en un tubo de microondas y se desgasificaron con Ar durante 15 minutos. Después de eso, se añadió el catalizador $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (1,1 mg, 2,5 μmol , 3%). La reacción se realizó en dos pasos: i) 12 bar, 75 W; ii) 145 °C, 15 min, 75 W. El sólido resultante se filtró y se lavó

varias veces con H_2O . El sólido se agitó con H_2O y KCN durante toda la noche para eliminar el Pd. Luego, se filtró y se secó para obtener el producto final. FTIR ν (KBr, cm^{-1}

1): 3434, 3028, 2974, 2902, 2847, 1592, 1497, 1447, 1370, 1343, 1226, 1199, 1155, 1103, 1054, 981, 885.97, 832, 761, 746, 698, 653.

Síntesis de POP-Su-Ad-BINOL



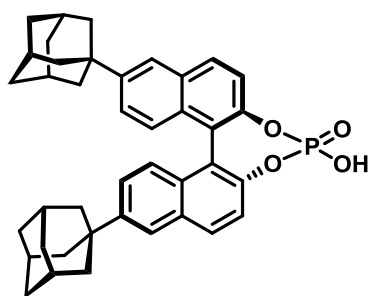
Una dispersión de **POP-Su-Ad-BINOL-OEt** en DCM seco se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego se añadió lentamente BBr_3 (1 M en DCM). La mezcla de reacción continúa en las mismas condiciones 2 horas más y durante toda la noche a temperatura ambiente. Luego, se añadió una mezcla de H_2O /hielo y la mezcla se neutralizó con HNaCO_3 . El sólido obtenido se filtra y se seca a vacío. ^{13}C RMN (CP-MAS) δ (ppm): 151,7, 141,8, 127,1, 124,9, 43,3, 36,7, 29,4. FTIR v (KBr, cm^{-1}): 3425, 2902, 2847, 1704, 1593, 1503, 1366, 1248, 1185, 1150, 1103, 1047, 1018, 981, 949, 885, 833, 809, 782, 746, 655, 615.

4.3.2. Síntesis y caracterización de BINOLES-P solubles y heterogeneizado

Método general

Se disuelve el correspondiente (*R*)-BINOL (1 eq.) en piridina seca (2 mL) a temperatura ambiente. A continuación, se adiciona POCl_3 (2 eq.) y se deja en las mismas condiciones 72 horas. Se añade agua para forzar la hidrólisis y se deja agitando otras 6 horas más. La mezcla de reacción se extrae con DCM y HCl 2M varias veces. El conjunto de fases orgánicas se lavan con H_2O y con una disolución saturada de NaCl. Se deja secar con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el sólido buscado.

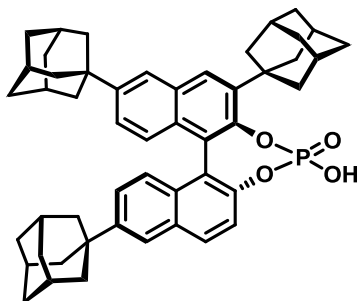
Ácido (*R*)-[6,6'-di(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil]fosfórico (2Ad-BINOL-P): Rto.:



85%; pf: $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,86 (d, $J = 8,9\text{ Hz}$, 2H), 7,78 (s, 2H), 7,47 (d, $J = 8,9\text{ Hz}$, 2H), 7,38 (s, 4H), 6,96 (s, 1H), 2,16 – 2,10 (m, 6H), 2,06 – 1,95 (m, 12H), 1,87 – 1,74 (m, 12H). ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148,6, 146,6, 146,5, 132,0, 131,2, 130,6, 127,0, 125,0, 123,5, 121,3, 121,3, 120,5, 43,1, 36,9, 36,4, 29,0. ^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.85. HRMS (ESI) calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{P}$: 616,2746, encontrado: 616,2742. FTIR v (KBr, cm^{-1}): 3429, 2902, 2848,

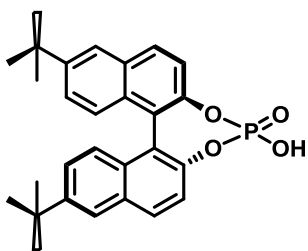
1590, 1500, 1450, 1315, 1269, 1228, 1075, 1023, 954, 913, 880, 811, 703, 675, 593, 573. $[\alpha]_D^{25} = -449,7$ (c 0,1, THF).

Ácido (R)-[3,6,6'-tri(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil]fosfórico (3Ad-BINOL-P): Rto.:



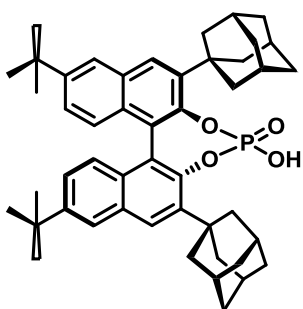
87%; **pf:** 394–396 °C. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,97 – 7,72 (m, 4H), 7,48 – 7,39 (m, 1H), 7,36 – 7,27 (m, 2H), 7,22 – 7,07 (m, 2H), 6,52 (s, 1H), 2,28 – 2,20 (m, 7H), 2,17 – 2,10 (m, 7H), 2,04 – 1,93 (m, 13H), 1,88 – 1,73 (m, 18H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148,4, 148,4, 146,8, 146,7, 146,1, 146,1, 141,0, 131,9, 131,3, 131,0, 129,6, 128,3, 126,9, 126,6, 124,8, 124,3, 123,4, 123,2, 122,0, 122,0, 120,2, 43,2, 43,1, 42,0, 37,9, 37,0, 36,9, 36,4, 36,3, 29,2, 29,1, 29,0. $^{31}\text{P RMN}$ (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,59. **HRMS (ESI) calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{O}_4\text{P}$:** 750,3828, **encontrado:** 750,3838. **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3431, 2903, 2848, 1597, 1499, 1450, 1314, 1228, 1128, 1102, 1011, 951, 899, 809, 682. $[\alpha]_D^{25} = -42,42$ (c 0,1, THF).

Ácido (R)-[6,6'-di(terc-butil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil]fosfórico (2tBu-BINOL-P): Rto.:



46%; **pf:** 288–290 °C. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,03 – 7,53 (m, 6H), 7,42 – 7,27 (m, 4H), 5,30 (s, 1H), 1,37 (s, 18H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 147,8, 131,5, 130,8, 130,5, 126,9, 125,1, 123,4, 121,5, 34,7, 31,3. $^{31}\text{P RMN}$ (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 4,31. **HRMS (ESI) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{P}$:** 460,1803, **encontrado:** 460,1804. **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3426, 3072, 2962, 2905, 2869, 1626, 1590, 1500, 1465, 1364, 1329, 1262, 1232, 1101, 1068, 1021, 954, 887, 850, 823, 706, 682, 607, 577, 549. $[\alpha]_D^{25} = -552,5$ (c 0,1, THF).

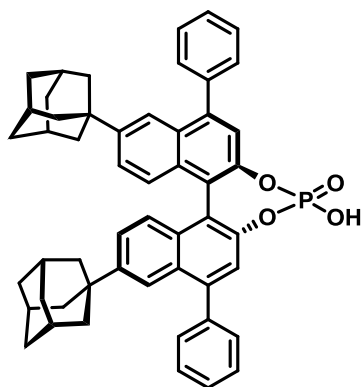
Ácido (R)-[3,3'-di(1-adamantil)-6,6'-di(terc-butil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil]fosfórico (2Ad-2tBu-BINOL-P): Rto.: 25% ; **pf:** > 400 °C. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,87 –



7,68 (m, 4H), 7,34 – 7,28 (m, 1H), 7,22 – 7,11 (m, 1H), 7,02 – 6,79 (m, 2H), 5,33 (s, 1H), 2,38 – 2,17 (m, 11H), 2,15 – 1,98 (m, 7H), 1,86 – 1,62 (m, 12H), 1,37 (s, 18H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 152,5, 147,3, 146,4, 142,3, 141,3, 138,6, 130,7, 130,0, 129,3, 127,8, 127,2, 126,4, 125,5, 125,2, 124,4, 123,5, 123,5, 123,0, 111,6, 41,9, 40,8, 37,8, 37,7, 37,3, 37,0,

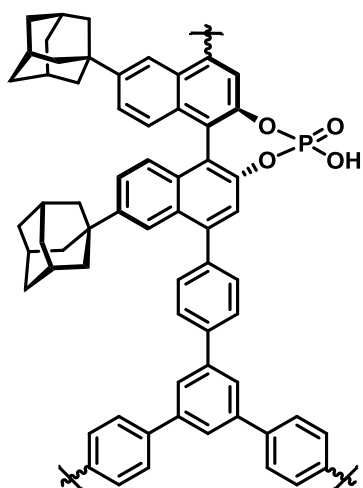
34,7, 31,4, 31,4, 29,2, 29,2. ^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,27. HRMS (ESI) calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{O}_4\text{P}$: 728,3978, encontrado: 728,3994. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3503, 3434, 2961, 2905, 2850, 1626, 1453, 1422, 1393, 1362, 1315, 1219, 1135, 1100, 1017, 960, 899, 822, 748, 601. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -190,73$ (c 0,1, THF).

Ácido (R)-[6,6'-di(1-adamantil)-4,4'-difenil-1,1'-binaftilo-2,2'-diil]fosfórico (2Ad-2Ph-BINOL-P): Rto.: 83%; pf: > 400 °C. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,93 (s, 2H),



7,65 – 7,36 (m, 17H), 6,37 (s, 1H), 2,13 – 2,03 (m, 6H), 1,97 – 1,84 (m, 12H), 1,83 – 1,65 (m, 12H). ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148,6, 146,2, 146,1, 143,5, 139,7, 131,2, 130,2, 128,4, 127,7, 127,5, 124,8, 121,7, 121,4, 120,6, 120,6, 43,0, 36,8, 36,5, 29,0. ^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6,20. HRMS (ESI) calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{P}$: 768,3376, encontrado: 768,3369. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3432, 3058, 2903, 2848, 1586, 1494, 1450, 1316, 1258, 1188, 1153, 1022, 967, 914, 769, 703. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -202,08$ (c 0,1, THF).

POP-Su-2Ad-BINOL-P: ^{13}C RMN (CP-MAS) δ (ppm): 141,2, 133,7-117,3, 43,39, 36,44, 29,19. ^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,69 ppm. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3411, 3065, 2901, 2847, 1706, 1592, 1507, 1448, 1365, 1227, 1184, 1150, 1102, 1017, 981, 950, 886, 834.



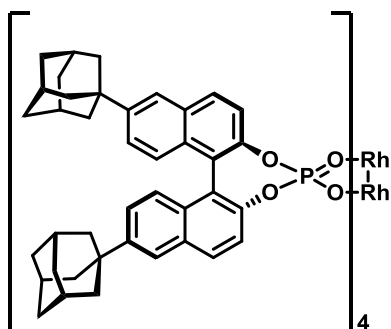
4.3.3. Síntesis y caracterización de BINOLES-Rh solubles y heterogeneizado

Método general

El correspondiente ácido-BINOL-P (8 eq.) se disuelve en clorobenceno y a continuación se añade a medio de reacción el complejo dímérico acetato de rodio(II) (1 eq.). Se acopla sobre el matraz un sistema Soxhlet con arena y carbonato de sodio en su interior y

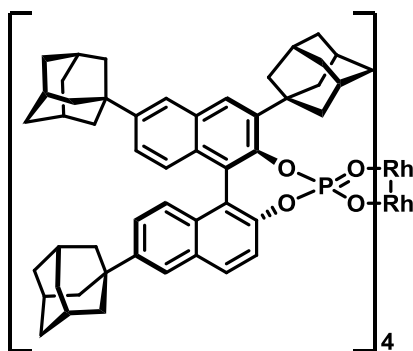
se calienta a reflujo durante 48 horas. Se deja que alcance temperatura ambiente y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se purifica por co-precipitación con dioxano y MeOH para obtener un sólido negro.

Tetrakis[(R)-6,6'-di(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil-fosfato]dirodio (2Ad-BINOL-Rh)



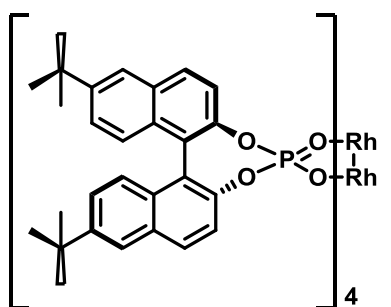
Rh): Rto.: 40%; **pf:** > 300 °C. **¹H RMN (400 MHz, Acetona) δ (ppm):** 7,98 – 7,92 (m, 11H), 7,89 – 7,84 (m, 9H), 7,49 – 7,32 (m, 14H), 7,29 – 7,16 (m, 6H), 2,15 – 1,87 (m, 78H), 1,85 – 1,69 (m, 42H). **¹³C RMN (101 MHz, Acetona) δ (ppm):** 147,3, 130,8, 130,2, 130,0, 129,9, 128,2, 125,9, 124,3, 123,1, 121,3, 121,0, 56,0, 42,4, 36,2, 35,7, 28,3, 18,3. **³¹P RMN (162 MHz, Acetona) δ (ppm):** 27,34. **MALDI/TOF-MS: m/z (%):** 2668 (52) [M⁺], 2052 (100) [M⁺-2Ad-BINOL-Rh]. **FTIR v (KBr, cm⁻¹):** 2903, 2848, 1715, 1624, 1593, 1500, 1467, 1450, 1342, 1315, 1234, 1101, 1064, 999, 964, 906, 882, 852, 811, 704, 675, 598, 551.

Tetrakis[(R)-3,6,6'-tri(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil-fosfato]dirodio (3Ad-BINOL-Rh)



Rh): Rto.: 38%; **pf:** > 300 °C. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 8,05 – 7,50 (m, 16H), 7,48 – 7,27 (m, 6H), 7,23 – 6,77 (m, 14H), 2,64 – 0,72 (m, 180H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 129,8, 128,7, 126,5, 43,1, 37,0, 29,0. **³¹P RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 15,35. **MALDI/TOF-MS: m/z (%):** 3205 (100) [M⁺], 3070 (86) [M⁺-Ad], 2936 (41) [M⁺-2Ad], 2802 (8) [M⁺-3Ad]. **FTIR v (KBr, cm⁻¹):** 3072, 2903, 2848, 2678, 1712, 1624, 1598, 1497, 1450, 1421, 1366, 1343, 1314, 1231, 1100,54, 1057, 1011, 968,890, 809, 615, 595, 542.

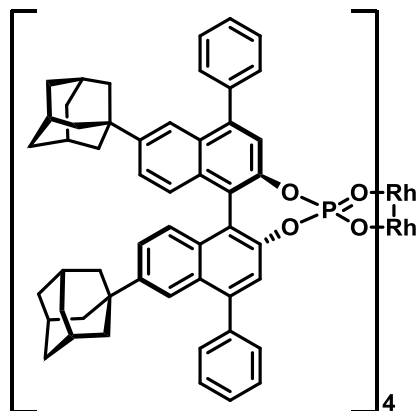
Tetrakis[(R)-6,6'-di(terc-butil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diil-fosfato]dirodio (2tBu-BINOL-Rh)



Rto.: 38%; **pf:** > 300 °C. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7,86 – 7,68 (m, 15H), 7,56 – 7,33 (m, 25H), 1,53 – 1,30 (m, 72H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 148,0, 131,8, 130,8, 130,6, 127,1, 125,3, 123,5, 121,5, 121,4, 34,8, 31,3. **³¹P RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 19,76. **MALDI/TOF-MS: m/z (%):** 2043 (100) [M⁺],

1583 (67) [M^+ -2tBu-BINOL-Rh]. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3074, 2961, 2906, 2869, 1625, 1590, 1500, 1466, 1394, 1364, 1330, 1261, 1234, 1214, 1163, 1061, 999, 964, 903, 887, 862, 823, 706, 682, 609, 579, 550.

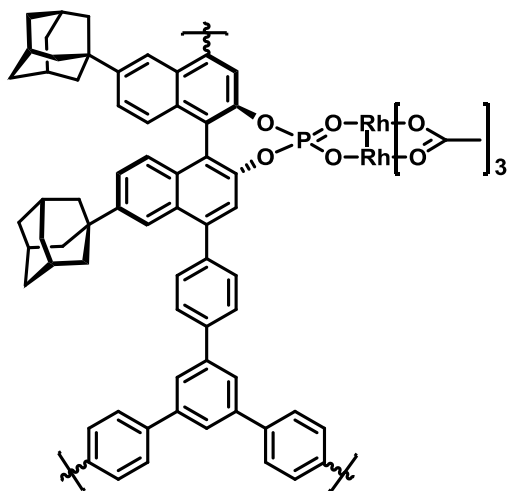
Tetrakis[(R)-6,6'-di(1-adamantil)-4,4'-difenil-1,1'-binaftilo-2,2'-diil-fosfato]dirodio (2Ad-2Ph-BINOL-Rh): Rto.: 56%; pf: > 300 °C. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,87 –



7,61 (m, 7H), 7,55 – 6,79 (m, 65H), 2,08 – 1,88 (m, 28H), 1,86 – 1,45 (m, 92H). ^{13}C RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 147,9, 147,2, 142,4, 140,0, 131,2, 130,0, 129,7, 128,2, 127,6, 127,3, 124,3, 122,7, 121,5, 120,9, 43,0, 36,9, 36,5, 29,0. ^{31}P RMN (162 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 18,74. MALDI/TOF-MS: m/z (%): 3277 (100) [M^+], 3201 (10) [M^+ -Ph], 2508 (25) [M^+ -2Ad-2Ph-BINOL-Rh]. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3057,

2903, 2848, 1586, 1570, 1494, 1450, 1362, 1345, 1316, 1254, 1191, 1155, 1102, 1063, 975, 907, 872, 829, 808, 769, 703, 545.

POP-Su-2Ad-BINOL-Rh: ^{13}C RMN (CP-MAS) δ (ppm): 147,5, 141,4, 130,5, 128,4, 120,8, 43,0, 36,4, 29,1, 23,4. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3434, 2905, 2849, 1775, 1584, 1449, 1157, 1105, 1089, 973, 880, 701.



4.4. Bibliografía

- (1) Brunel, J. M. BINOL: A Versatile Chiral Reagent. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (3), 857–898. <https://doi.org/10.1021/cr040079g>.
- (2) Nguyen, T. N.; Chen, P. A.; Setthakarn, K.; May, J. A. Chiral Diol-Based Organocatalysts in Enantioselective Reactions. *Molecules* **2018**, *23* (9), 2317. <https://doi.org/10.3390/molecules23092317>.
- (3) An, W. K.; Han, M. Y.; Wang, C. A.; Yu, S. M.; Zhang, Y.; Bai, S.; Wang, W. Insights into the Asymmetric Heterogeneous Catalysis in Porous Organic Polymers: Constructing A TADDOL-Embedded Chiral Catalyst for Studying the Structure–Activity Relationship. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (35), 11019–11028. <https://doi.org/10.1002/chem.201403002>.
- (4) Han, X.; Xia, Q.; Huang, J.; Liu, Y.; Tan, C.; Cui, Y. Chiral Covalent Organic Frameworks with High Chemical Stability for Heterogeneous Asymmetric Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (25), 8693–8697. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04008>.
- (5) Ma, L.; Wanderley, M. M.; Lin, W. Highly Porous Cross-Linked Polymers for Catalytic Asymmetric Diethylzinc Addition to Aldehydes. *ACS Catal.* **2011**, *1* (7), 691–697. <https://doi.org/10.1021/cs2001303>.
- (6) Sun, Q.; Meng, X.; Liu, X.; Zhang, X.; Yang, Y.; Yang, Q.; Xiao, F. S. Mesoporous Cross-Linked Polymer Copolymerized with Chiral BINAP Ligand Coordinated to a Ruthenium Species as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Asymmetric Hydrogenation. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10505–10507. <https://doi.org/10.1039/c2cc35192g>.
- (7) Wang, X.; Han, X.; Zhang, J.; Wu, X.; Liu, Y.; Cui, Y. Homochiral 2D Porous Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12332–12335. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07714>.
- (8) Wang, X.; Lu, S. M.; Li, J.; Liu, Y.; Li, C. Conjugated Microporous Polymers with Chiral BINAP Ligand Built-in as Efficient Catalysts for Asymmetric Hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2585–2589. <https://doi.org/10.1039/c5cy00038f>.
- (9) Kundu, D. S.; Schmidt, J.; Bleschke, C.; Thomas, A.; Blechert, S. A Microporous Binol-Derived Phosphoric Acid. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (22), 5456–5459. <https://doi.org/10.1002/anie.201109072>.
- (10) Wang, C. A.; Zhang, Z. K.; Yue, T.; Sun, Y. L.; Wang, L.; Wang, W. D.; Zhang, Y.; Liu, C.; Wang, W. “Bottom-Up” Embedding of the Jørgensen–Hayashi Catalyst into a Chiral Porous Polymer for Highly Efficient Heterogeneous Asymmetric Organocatalysis. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (22), 6718–6723. <https://doi.org/10.1002/chem.201200753>.
- (11) Xu, H.; Gao, J.; Jiang, D. Stable, Crystalline, Porous, Covalent Organic Frameworks as a Platform for Chiral Organocatalysts. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 905–912. <https://doi.org/10.1038/nchem.2352>.

- (12) Xu, H. Sen; Ding, S. Y.; An, W. K.; Wu, H.; Wang, W. Constructing Crystalline Covalent Organic Frameworks from Chiral Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11489–11492. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07516>.
- (13) Berthod, M.; Mignani, G.; Woodward, G.; Lemaire, M. Modified BINAP: The How and the Why. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (5), 1801–1836. <https://doi.org/10.1021/cr040652w>.
- (14) Brunel, J. M. BINOL: A Versatile Chiral Reagent. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (3), 857–898. <https://doi.org/10.1021/cr040079g>.
- (15) Chen, Y. H.; Cheng, D. J.; Zhang, J.; Wang, Y.; Liu, X. Y.; Tan, B. Atroposelective Synthesis of Axially Chiral Biaryldiols via Organocatalytic Arylation of 2-Naphthols. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15062–15065. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10152>.
- (16) Moliterno, M.; Cari, R.; Puglisi, A.; Antenucci, A.; Sperandio, C.; Moretti, E.; Di Sabato, A.; Salvio, R.; Bella, M. Quinine-Catalyzed Asymmetric Synthesis of 2,2'-Binaphthol-Type Biaryls under Mild Reaction Conditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (22), 6525–6529. <https://doi.org/10.1002/anie.201601660>.
- (17) Parmar, D.; Sugiono, E.; Raja, S.; Rueping, M. Complete Field Guide to Asymmetric BINOL-Phosphate Derived Brønsted Acid and Metal Catalysis: History and Classification by Mode of Activation; Brønsted Acidity, Hydrogen Bonding, Ion Pairing, and Metal Phosphates. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 9047–9153. <https://doi.org/10.1021/cr5001496>.
- (18) Wang, J. Z.; Zhou, J.; Xu, C.; Sun, H.; Kürti, L.; Xu, Q. L. Symmetry in Cascade Chirality-Transfer Processes: A Catalytic Atroposelective Direct Arylation Approach to BINOL Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (16), 5202–5205. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01458>.
- (19) Chen, Y.; Yekta, S.; Yudin, A. K. Modified BINOL Ligands in Asymmetric Catalysis. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (8), 3155–3212. <https://doi.org/10.1021/cr020025b>.
- (20) Fan, Q. H.; Ren, C. Y.; Yeung, C. H.; Hu, W. H.; Chan, A. S. C. Highly Effective Soluble Polymer-Supported Catalysts for Asymmetric Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (32), 7407–7408. <https://doi.org/10.1021/ja9837497>.
- (21) Jayaprakash, D.; Kobayashi, Y.; Arai, T.; Hu, Q. S.; Zheng, X. F.; Pu, L.; Sasai, H. Catalytic Asymmetric Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones Using Polymeric BINOL. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *196* (1–2), 145–149. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00644-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00644-1).
- (22) Liu, D.; Ouyang, K.; Yang, N. Preparation of Several BINOL-Based Polymeric Ligands for the Enantioselective Addition of Triethylaluminium to Aromatic Aldehydes. *Tetrahedron* **2016**, *72* (7), 1018–1023. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.12.076>.
- (23) Navarro, R.; Monterde, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Readily Available Highly Active [Ti]-Adamantyl-BINOL Catalysts for the Enantioselective Alkylation of Aldehydes. *ACS Omega* **2018**, *3* (1), 1197–1200.

- <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02013>.
- (24) Wang, Y.; Gao, K.; Li, J.; Wang, L.; Wu, J. Synthesis and Characterization of a Cd Compound for Selectively Sensing of Nitro-Explosives. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *96*, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.039>.
- (25) Wang, C.; Zhang, D.; Zhang, G.; Xiang, J.; Zhu, D. An Hg²⁺-Gated Chiral Molecular Switch Created by Using Binaphthalene Molecules with Two Anthracene Units and Two 1,3-Dithiole-2-thione (1,3-Dithiole-2-one) Units. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (18), 5680–5686. <https://doi.org/10.1002/chem.200800216>.
- (26) Yu, H. Bin; Hu, Q. S.; Pu, L. The First Optically Active BINOL–BINAP Copolymer Catalyst: Highly Stereoselective Tandem Asymmetric Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (27), 6500–6501. <https://doi.org/10.1021/ja000778k>.
- (27) Yamanaka, M.; Itoh, J.; Fuchibe, K.; Akiyama, T. Chiral Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Mannich-Type Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6756–6764. <https://doi.org/10.1021/ja0684803>.
- (28) Donohue, M. D.; Aranovich, G. L. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- (29) Cui, Y.; Evans, O. R.; Ngo, H. L.; White, P. S.; Lin, W. Rational Design of Homochiral Solids Based on Two-Dimensional Metal Carboxylates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (7), 1159–1162. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020402\)41:7<1159::AID-ANIE1159>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1159::AID-ANIE1159>3.0.CO;2-5).
- (30) Valente, C.; Choi, E.; Belowich, M. E.; Doonan, C. J.; Li, Q.; Gasa, T. B.; Botros, Y. Y.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. Metal-Organic Frameworks with Designed Chiral Recognition Sites. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4911–4913. <https://doi.org/10.1039/c0cc00997k>.
- (31) Jeon, E. H.; Yang, S.; Kang, S. H.; Kim, S.; Lee, H. Investigation of the Interaction between a Novel Unnatural Chiral Ligand and Reactant on Palladium for Asymmetric Hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17771–17777. <https://doi.org/10.1039/C5CP01896J>.
- (32) Wang, X.; Guo, J.; Qie, F.; Yan, Y. Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aromatic Aldehydes Catalyzed by Chiral BINOL-Functionalized Nanoporous Graphene Oxides. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 6908–6916. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03230-9>.
- (33) Zhao, F.; Wang, Y.; Wu, X.; Yu, S.; Yu, X.; Pu, L. Sulfonation of 3,3'-Diformyl-BINOL for Enantioselective Fluorescent Recognition of Amino Acids in Water. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26* (32), 7258–7262. <https://doi.org/10.1002/chem.202000423>.
- (34) Piacentini, S.; Caricato, M.; Pacini, A.; Nitti, A.; Pasini, D. Binaphthyl-Based Macrocycles as Optical Sensors for Aromatic Diphenols. *Molecules* **2020**, *25* (3), 514. <https://doi.org/10.3390/molecules25030514>.

- (35) Paul, C. E.; Lavandera, I.; Gotor-fernandez, V.; Kroutil, W. Escherichia Coli / ADH-A: An All-Inclusive Catalyst for the Selective Biooxidation and Deracemisation of Secondary Alcohols. *ChemCatChem* **2013**, *5* (12), 3875–3881. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300409>.
- (36) Pathak, K.; Ahmad, I.; Abdi, S. H. R.; Kureshy, R. I.; Khan, N. ul H.; Jasra, R. V. The Synthesis of Silica-Supported Chiral BINOL: Application in Ti-Catalyzed Asymmetric Addition of Diethylzinc to Aldehydes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280* (1–2), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.034>.
- (37) Shen, X.; Guo, H.; Ding, K. The Synthesis of a Novel Non-C2 Symmetric H4-BINOL Ligand and Its Application to Titanium-Catalyzed Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes. *Tetrahedron Asymmetry* **2000**, *11* (21), 4321–4327. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)00413-4](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)00413-4).
- (38) Ngo, H. L.; Hu, A.; Lin, W. Molecular Building Block Approaches to Chiral Porous Zirconium Phosphonates for Asymmetric Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *215* (1–2), 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.01.022>.
- (39) Wang, P.; Yang, J.; Liu, J.; Zhang, L.; Yang, Q. Chiral Mesoporous Organosilicas with R-(+)-Binol Integrated in the Framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117* (1–2), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.015>.
- (40) Akai, J.; Watanabe, S.; Michikawa, K.; Harada, T. Application of a Heterogeneous Chiral Titanium Catalyst Derived from Silica-Supported 3-Aryl H8-BINOL to Enantioselective Alkylation and Arylation of Aldehydes. *Org. Lett.* **2017**, *19* (13), 3632–3635. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01625>.
- (41) Zhu, H.; Shi, B.; Gao, L.; Liu, Y.; Liu, P. R.; Shanguan, L.; Mao, Z.; Huang, F. Pillar[5]Arene-Based Chiral 3D Polymer Network for Heterogeneous Asymmetric Catalysis. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7108–7112. <https://doi.org/10.1039/c7py01669g>.
- (42) Ma, L.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W. A Series of Isoreticular Chiral Metalg-Organic Frameworks as a Tunable Platform for Asymmetric Catalysis. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838–846. <https://doi.org/10.1038/nchem.738>.
- (43) Balsells, J.; Davis, T. J.; Carroll, P.; Walsh, P. J. Insight into the Mechanism of the Asymmetric Addition of Alkyl Groups to Aldehydes Catalyzed by Titanium–BINOLate Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (35), 10336–10348. <https://doi.org/10.1021/ja0171658>.
- (44) Harada, T.; Kanda, K. Enantioselective Alkylation of Aldehydes Catalyzed by a Highly Active Titanium Complex of 3-Substituted Unsymmetric BINOL. *Org. Lett.* **2006**, *8* (17), 3817–3819. <https://doi.org/10.1021/ol061407x>.
- (45) Akiyama, T. Stronger Brønsted Acids. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5744–5758. <https://doi.org/10.1021/cr068374j>.
- (46) Brak, K.; Jacobsen, E. N. Asymmetric Ion-Pairing Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (2), 534–561. <https://doi.org/10.1002/anie.201205449>.
- (47) Iwai, T.; Akiyama, Y.; Tsunoda, K.; Sawamura, M. Synthesis and Structures of a Chiral Phosphine–Phosphoric Acid Ligand and Its Rhodium(I) Complexes.

- Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, *26* (21–22), 1245–1250.
<https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2015.09.016>.
- (48) Komanduri, V.; Krische, M. J. Enantioselective Reductive Coupling of 1,3-Enynes to Heterocyclic Aromatic Aldehydes and Ketones via Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Mechanistic Insight into the Role of Brønsted Acid Additives. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16448–16449.
<https://doi.org/10.1021/ja0673027>.
- (49) Lva, J.; Luo, S. Asymmetric Binary Acid Catalysis: Chiral Phosphoric Acid as Dual Ligand and Acid. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 847–858.
<https://doi.org/10.1039/c2cc34288j>.
- (50) Rueping, M.; Antonchick, A. P.; Brinkmann, C. Dual Catalysis: A Combined Enantioselective Brønsted Acid and Metal-Catalyzed Reaction — Metal Catalysis with Chiral Counterions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (36), 6903–6906.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702439>.
- (51) Chen, F.-X.; Yang, J.; Wu, S. Chiral Sodium Phosphate Catalyzed Enantioselective 1,4-Addition of TMSCN to Aromatic Enones. *Synlett* **2010**, *18*, 2725–2728.
<https://doi.org/10.1055/s-0030-1258817>.
- (52) Parra Manzanares, A.; Vilar, C. El Sueño de Bronsted: Ácidos Fosfóricos Quirales. *An. la Real Soc. Española Química* **2012**, *108* (1), 5–12.
- (53) Storer, R. I.; Carrera, D. E.; Ni, Y.; Macmillan, D. W. C. Enantioselective Organocatalytic Reductive Amination. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (1), 84–86.
<https://doi.org/10.1021/ja057222n>.
- (54) Li, J.; Grosslight, S.; Miller, S. J.; Sigman, M. S.; Toste, F. D. Site-Selective Acylation of Natural Products with BINOL-Derived Phosphoric Acids. *ACS Catal.* **2019**, *9* (11), 9794–9799. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03535>.
- (55) Reddy, K. N.; Rao, M. V. K.; Sridhar, B.; Subba Reddy, B. V. BINOL Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Mannich Reaction of Cyclic N-Acyl Ketimines with Cyclic Enones. *Chem. - An Asian J.* **2019**, *14* (17), 2958–2965.
<https://doi.org/10.1002/asia.201900556>.
- (56) Yang, G. H.; Zhao, Q.; Zhang, Z. P.; Zheng, H. L.; Chen, L.; Li, X. Asymmetric Cycloaddition of Ortho-Hydroxyphenyl-Substituted Para-Quinone Methides and Enamides Catalyzed by Chiral Phosphoric Acid. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (12), 7883–7893. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00749>.
- (57) Choi, S. J.; Choi, E. H.; Song, C.; Ko, Y. J.; Lee, S. M.; Kim, H. J.; Jang, H. Y.; Son, S. U. Hyper-Cross-Linked Polymer on the Hollow Conjugated Microporous Polymer Platform: A Heterogeneous Catalytic System for Poly(Caprolactone) Synthesis. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (6), 687–693.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00229>.
- (58) Alaimo, R. J.; Russell, H. E. Antibacterial 2,3-Dihydro-2-(5-Nitro-2-Thienyl)Quinazolin-4-(1H)-Ones. *J. Med. Chem.* **1972**, *15* (3), 335–336.
<https://doi.org/10.1021/jm00273a034>.

- (59) Chinigo, G. M.; Paige, M.; Grindrod, S.; Hamel, E.; Dakshanamurthy, S.; Chruszcz, M.; Minor, W.; Brown, M. L. Asymmetric Synthesis of 2,3-Dihydro-2-Arylquinazolin-4-Ones: Methodology and Application to a Potent Fluorescent Tubulin Inhibitor with Anticancer Activity. *J. Med. Chem.* **2008**, *51* (15), 4620–4631. <https://doi.org/10.1021/jm800271c>.
- (60) Dar, B. A.; Sahu, A. K.; Patidar, P.; Sharma, P.; Sharma, M.; Singh, B. An Easy and Efficient Protocol for the Synthesis of 2,3-Dihydroquinazolinones Using a Low Cost and Reusable Heterogeneous Catalyst. *Am. J. Chem.* **2012**, *2* (5), 248–254. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20120205.02>.
- (61) Levin, J. I.; Chan, P. S.; Bailey, T.; Katocs, A. S.; Venkatesan, A. M.; Company, A. C.; Laboratories, L.; River, P. The Synthesis of 2,3-Dihydro-4(1H)-Quinazolinone Angiotensin II Receptor Antagonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4* (9), 1141–1146. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(01\)80244-4](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(01)80244-4).
- (62) Kentaro Okumura, Toyonari Oine, Yoshihisa Yamada, G. H.; Nakama, M. 4-Oxo-1,2,3,4-Tetrahydroquinazolines. I. Syntheses and Pharmacological Properties of 2-Methyl-3-Aryl-4-Oxo-1,2,3,4-Tetrahydroquinazolines and Their 1-Acyl Derivatives. *J. Med. Chem.* **1968**, *11* (2), 348–352. <https://doi.org/10.1021/jm00308a036>.
- (63) Uzunov, D. P.; Zivkovich, I.; Costa, E.; Guidotti, A.; Pirkle, W. H. Enantiomeric Resolution with a New Chiral Stationary Phase of 7-Chloro-3-Methyl-3,4-Dihydro-2H-1,2,4-Benzothiadiazine S,S-Dioxide, a Cognition-Enhancing Benzothiadiazine Derivative. *J. Pharm. Sci.* **1995**, *84* (8), 937–942. <https://doi.org/10.1002/jps.2600840807>.
- (64) Raghubiri, R.; Dixitt, M.; Joshi, M. N. Thiadiazolyl Quinazolones as Potential Antiviral and Antihypertensive Agents. *Indian J. Chem.* **2004**, *35* (17). <https://doi.org/10.1002/chin.200417155>.
- (65) Chen, J.; Su, W.; Wu, H.; Jin, C. Eco-Friendly Synthesis of 2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-Ones in Ionic Liquids or Ionic Liquid – Water without Additional Catalyst. *Green Chem.* **2007**, *9*, 972–975. <https://doi.org/10.1039/b700957g>.
- (66) Darvatkar, N. B.; Bhilare, S. V.; Deorukhkar, A. R.; Raut, D. G.; Salunkhe, M. [Bmim]HSO₄: An Efficient and Reusable Catalyst for One-Pot Three-Component Synthesis of 2,3-Dihydro-4(1H)-Quinazolinones. *Green Chem. Lett. Rev.* **2010**, *3* (4), 301–306. <https://doi.org/10.1080/17518253.2010.485581>.
- (67) Rueping, M.; Antonchick, A. P.; Sugiono, E.; Grenader, K. Asymmetric Brønsted Acid Catalysis: Catalytic Enantioselective Synthesis of Highly Biologically Active Dihydroquinazolinones. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (5), 908–910. <https://doi.org/10.1002/anie.200804770>.
- (68) Cheng, D.; Tian, Y.; Tian, S. Catalytic Asymmetric Synthesis of Dihydroquinazolinones From. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (6), 995–999. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100849>.
- (69) Cheng, X.; Vellalath, S.; Goddard, R.; List, B. Direct Catalytic Asymmetric Synthesis of Cyclic Aminals from Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (47), 15786–15787. <https://doi.org/10.1021/ja8071034>.

- (70) Huang, D.; Li, X.; Xu, F.; Li, L.; Lin, X. Highly Enantioselective Synthesis of Dihydroquinazolinones Catalyzed by SPINOL-Phosphoric Acids. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2244–2247. <https://doi.org/10.1021/cs400591u>.
- (71) Rueping, M.; Sugiono, E.; Schoepke, F. R. Thieme Chemistry Journal Awardees – Where Are They Now? Asymmetric Brønsted Acid Catalyzed Transfer Hydrogenations. *Synlett* **2010**, *6*, 852–865. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1219528>.
- (72) Rueping, M.; Sugiono, E.; Steck, A.; Theissmann, T. Synthesis and Application of Polymer-Supported Chiral Brønsted Acid Organocatalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352* (2–3), 281–287. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900746>.
- (73) Zhou, Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (12), 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/ar700094b>.
- (74) Sabitha, M. G.; Rao, A. V. S. Synthesis of 3-Arylcoumarins, 2-Aroylbenzofurans and 3-Aryl-2H-1,4-Benzoxazines Under Phase-Transfer Catalysis Conditions. *Synth. Commun.* **1987**, *17* (3), 341–354. <https://doi.org/10.1080/00397918708077315>.
- (75) Baghernejad, B.; Heravi, M. M.; Oskooie, H. A. Practical and Efficient Synthesis of 3-Aryl-2H-Benzo[1,4]Thiazine Derivatives Catalyzed by KHSO₄. *Synth. Commun.* **2011**, *41* (4), 589–593. <https://doi.org/10.1080/00397911003629465>.
- (76) Schneider, L. M.; Schmiedel, V. M.; Pecchioli, T.; Lentz, D.; Merten, C.; Christmann, M. Asymmetric Synthesis of Carbocyclic Propellanes. *Org. Lett.* **2017**, *19* (9), 2310–2313. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00836>.
- (77) Phipps, R. J.; Hamilton, G. L.; Toste, F. D. The Progression of Chiral Anions from Concepts to Applications in Asymmetric Catalysis. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 603–614. <https://doi.org/10.1038/nchem.1405>.
- (78) Zhang, Y.; Zhao, R.; Bao, R. L. Y.; Shi, L. Highly Enantioselective SPINOL-Derived Phosphoric Acid Catalyzed Transfer Hydrogenation of Diverse C=N-Containing Heterocycles. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (15), 3344–3351. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500330>.
- (79) Lim, C. S.; Quach, T. T.; Zhao, Y. Enantioselective Synthesis of Tetrahydroquinolines by Borrowing Hydrogen Methodology: Cooperative Catalysis by an Achiral Iridacycle and a Chiral Phosphoric Acid. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (25), 7176–7180. <https://doi.org/10.1002/anie.201703704>.
- (80) Qin, J.; Chen, F.; He, Y. M.; Fan, Q. H. Asymmetric Hydrogenation of 3-Substituted 2H-1,4-Benzoxazines with Chiral Cationic Ru-MsDPEN Catalysts: A Remarkable Counteranion Effect. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 952–955. <https://doi.org/10.1039/c4qo00188e>.
- (81) Hodgson, D. M.; Stuppel, P. A.; Pierard, F. Y. T. M.; Labande, A. H.; Johnstone, C. Development of Dirhodium(II)-Catalyzed Generation and Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Carbonyl Ylides. *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7* (20), 4465–4476. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011015\)7:20<4465::AID-CHEM4465>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011015)7:20<4465::AID-CHEM4465>3.0.CO;2-W).

- (82) Hodgson, D. M.; Petroliaigi, M. Rh(II)-Binaphthol Phosphate Catalysts in the Enantioselective Intramolecular Oxonium Ylide Formation–[3,2] Sigmatropic Rearrangement of α -Diazo- β -Ketoesters. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12* (6), 877–881. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(01\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(01)00147-1).
- (83) Hodgson, D. M.; Selden, D. A.; Dossetter, A. G. Synthesis and Evaluation of 4,4',6,6'-Tetrasubstituted Binaphtholphosphate Dirhodium(II) Complexes as Catalysts in Enantioselective Carbonyl Ylide Formation–Cycloaddition Reactions. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14* (24), 3841–3849. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2003.09.029>.
- (84) Hodgson, D. M.; Stupple, A.; Johnstone, C. Efficient RhII Binaphthol Phosphate Catalysts for Enantioselective Intramolecular Tandem Carbonyl Ylide Formation–Cycloaddition of α -Diazo- β -Keto Esters. *Chem. Commun.* **1999**, 2185–2186. <https://doi.org/10.1039/A906787F>.
- (85) Hrdina, R.; Guénée, L.; Moraleda, D.; Lacour, J. Synthesis, Structural Analysis, and Catalytic Properties of Tetrakis(Binaphthyl or Octahydrobinaphthyl Phosphate) Dirhodium(II,II) Complexes. *Organometallics* **2013**, *32* (2), 473–479. <https://doi.org/10.1021/om300935u>.
- (86) Pirrung, M. C.; Zhang, J. Asymmetric Dipolar Cycloaddition Reactions of Diazocompounds Mediated by a Binaphtholphosphate Rhodium Catalyst. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (40), 5987–5990. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)61107-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)61107-3).
- (87) McCarthy, N.; Mckerverey, M. A.; Ye, T.; Doyle, M. P. A New Rhodium(II) Phosphate Catalyst for Diazocarbonyl Reactions Including Asymmetric Synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (40), 5983–5986. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)61106-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)61106-1).
- (88) Parmar, D.; Sugiono, E.; Raja, S.; Rueping, M. Complete Field Guide to Asymmetric BINOL-Phosphate Derived Brønsted Acid and Metal Catalysis: History and Classification by Mode of Activation; Brønsted Acidity, Hydrogen Bonding, Ion Pairing, and Metal Phosphates. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 9047–9153. <https://doi.org/10.1021/cr5001496>.
- (89) Keipour, H.; Jalba, A.; Delage-Laurin, L.; Ollevier, T. Copper-Catalyzed Carbenoid Insertion Reactions of α -Diazoesters and α -Diazoketones into Si-H and S-H Bonds. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (6), 3000–3010. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02998>.
- (90) Enomoto, Masao; Muraoka, Masami; Ono, Keiichi; Kojima, Atsuyuki; Atsumi, Toshio; Komuro, Yoshihiro; Sanemitsu, Yuzuru; Mizutani, M. Preparation and Testing of 2-Pyridyl-4-Aryl-Thiazolidin-4-Ones as PAF Antagonists, 1991.
- (91) Verde-Sesto, E.; Pintado-Sierra, M.; Corma, A.; Maya, E. M.; De La Campa, J. G.; Iglesias, M.; Sánchez, F. First Pre-Functionalised Polymeric Aromatic Framework from Mononitrotetrakis(Iodophenyl)Methane and Its Applications. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (17), 5111–5120. <https://doi.org/10.1002/chem.201304163>.
- (92) Howell, J. A. S. On the Mechanism of the Rh(II)-Catalysed Cyclopropanation of Alkenes. *Dalt. Trans.* **2007**, 1104–1114.

- (93) Davies, H. M. L.; Walji, A. M. Universal Strategy for the Immobilization of Chiral Dirhodium Catalysts. *Org. Lett.* **2005**, 7 (14), 2941–2944.
- (94) Chepiga, K. M.; Qin, C.; Alford, J. S.; Chennamadhavuni, S.; Gregg, T. M.; Olson, J. P.; Davies, H. M. L. Guide to Enantioselective Dirhodium(II)-Catalyzed Cyclopropanation with Aryldiazoacetates. *Tetrahedron* **2013**, 69 (27–28), 5765–5771.

Capítulo 5

Conclusiones

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos orgánicos porosos para su aplicación en catálisis asimétrica y fotocatalisis. Se ha estudiado su comportamiento catalítico y su reciclabilidad frente a distintas reacciones modelo y se ha confirmado que todos ellos presentan buena actividad catalítica. Tanto los modelos solubles como los sólidos han sido ampliamente caracterizados por distintas técnicas como RMN, IR, MS, BET, SEM, etc.

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes que se han obtenido:

Conclusiones derivadas del Capítulo 3

- Se han sintetizado, purificado y caracterizado de manera sencilla una serie de ligandos y complejos metálicos de rutenio derivados 2-fenil-1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol.
- Los complejos Ru-fenantrenoimidazol se han ensayado como fotocatalizadores en fase homogénea en la reacción aza-Henry siendo el complejo metálico de rutenio que contiene el ligando 3,5-difluoro-2-(1*H*-fenantreno[9,10-*d*]imidazol-2-il)fenol el más efectivo. Con ello podemos concluir que la incorporación de los dos átomos de flúor favorece el proceso fotocatalítico en la reacción aza-Henry.
- Se han preparado nuevos materiales orgánicos porosos con una alta conjugación mediante acoplamiento carbono-carbono Suzuki-Miyaura activado por microondas utilizando como monómero la 2,7-diidodofenantreno-9,10-diona y como co-monómero 1,3,5-trifenilbenceno-4,4',4''-triborónico. La dicetona resultante se convirtió en el correspondiente fenantrenoimidazol por reacción con 4,6-difluoro-2-hidroxibenzaldehído.
- Los polímeros orgánicos porosos con grupos dicetona y fenantrenoimidazol han sido ensayados como catalizadores sólidos en la reacción aza-Henry de formación de nuevos enlaces carbono-carbono promovida por la luz con resultados excelentes. Se ha recuperado fácilmente el catalizador del medio de reacción y se ha confirmado que no pierde su actividad tras 4 ciclos de operación.
- Se ha preparado una serie de materiales porosos con alta superficie específica mediante acoplamiento carbono-carbono Sonogashira-Hagihara utilizando como monómero 2',7'-diiododiespiro[[1,3-*d*]dioxolano-2,9'-fenantreno-10',2''-[1,3-*d*]dioxolano] y tres tipos diferentes de co-monómeros con acetilenos terminales.

- La hidrólisis de los materiales con grupos dioxolano conduce a la dicetona que por reacción con 4,6-difluoro-2-hidroxibenzaldehído da lugar al correspondiente fenantrenoimidazol.
- Se ha demostrado la utilidad de los materiales incorporando grupos acetileno como fotocatalizadores heterogeneizados activos, estables y fácilmente reciclables tanto en la reacción aza-Henry como en la reacción de Mannich.
- El **POP-So-FIM-2F** se ha recuperado por centrifugación y se ha demostrado que no pierde su actividad (conversión y selectividad) tras su reutilización en 6 ciclos sucesivos en la reacción aza-Henry.

Conclusiones derivadas del Capítulo 4

- Se han sintetizado, purificado y caracterizado nuevos derivados del BINOL con sustituyentes voluminosos, tales como, adamantilo y *tert*-butilo y se han convertido fácilmente en sus correspondientes ácidos fosfóricos y en complejos metálicos de dirodio.
- Se han preparado los materiales porosos quirales correspondientes por acoplamiento carbono-carbono Suzuki-Miyaura para aquellos que presentan en su molécula dos sustituyentes adamantilo.
- El polímero orgánico poroso preparado a partir de (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-dibromo-1,1'-binaftilo y ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (**POP-Su-2Ad-BINOL**) ha resultado altamente activo y selectivo para la adición asimétrica de dietilcinc a benzaldehído en fase heterogénea. Se ha reciclado durante 7 ciclos continuados sin pérdida de conversión pero si con una ligera disminución en la enantioselectividad.
- Se ha estudiado también el comportamiento de los correspondientes ácidos fosfóricos (**BINOLES-P**) como organocatalizadores ácidos de Brønsted, tanto en catálisis homogénea como en catálisis heterogeneizada en la reacción modelo de ciclación de antranilamida con tres benzaldehídos diferentes y en la reacción de transferencia de hidrógeno de *N*-heterociclos usando el Éster de Hantzsch como dador de hidrógeno. En ambos casos se han obtenido altas conversiones pero bajas enantioselectividades.

- Se ha ensayado la recuperación y reciclado del **POP-Su-2Ad-BINOL-P** en la reacción de ciclación de antranilamida con una disminución de la selectividad pero con una alta conversión tras reutilizarse en 5 ciclos sucesivos.
- Se han preparado los correspondientes complejos de dirodio a partir de los ácidos fosfóricos BINOL-P y se ha comprobado su capacidad como catalizadores efectivos para la ciclopropanación de estireno con buenas conversiones, altas diastereoselectividades y moderadas enantioselectividades.
- De manera general, todos los compuestos moleculares y los materiales sólidos preparados se han caracterizado por distintas técnicas físico-químicas y se ha confirmado que todos ellos presentan porosidad, alta estabilidad térmica y química y la mayor parte de ellos altos valores de área superficial específica.

Contribución Científica

Publicaciones

- (1) Navarro, R.; Monterde, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Readily Available Highly Active [Ti]-Adamantyl-BINOL Catalysts for the Enantioselective Alkylation of Aldehydes. *ACS Omega* **2018**, *3* (1), 1197–1200. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02013>.
- (2) Gomez, E.; Alarcos, N.; Monterde, C.; Sánchez, F.; Moreno, M.; Douhal, A. Experimental and Theoretical Insights into the Influence of Electronic Density on Proton-Transfer Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (42), 27149–27161. <https://doi.org/10.1039/c8cp03185a>.
- (3) Monterde, C.; Navarro, R.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Adamantyl-BINOL as Platform for Chiral Porous Polymer Aromatic Frameworks. Multiple Applications as Recyclable Catalysts. *J. Catal.* **2019**, *377*, 609–618. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.059>.
- (4) Monterde, C.; Navarro, R.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Fluorine-Phenanthroimidazole Porous Organic Polymer: Efficient Microwave Synthesis and Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3459–3465. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18053>.
- (5) Monterde, C.; Pintado-Sierra, M.; Navarro, R.; Sánchez, F.; Iglesias, M. Effective Approach toward Conjugated Porous Organic Frameworks Based on Phenanthrene Building Blocks: Metal-Free Heterogeneous Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (13), 15108–15114. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22419>.

Anexo

Tabla de contenido

Métodos de Caracterización	A5
Capítulo 3: Fotocatalizadores solubles e inmovilizados sobre POPs basados en ligandos fenantrenoimidazol. Aplicación en fotocátalisis	A8
Preparación de precursores	A8
Hidroxibenzaldehídos.....	A8
Borónicos	A9
Alquinos	A11
Diodados	A14
Modelos solubles por acoplamiento carbono-carbono	A15
Actividad catalítica: método general de la reacción aza-Henry	A17
Perfiles cinéticos	A19
Caracterización	A22
Espectros de RMN	A22
Propiedades fotofísicas.....	A22
Propiedades redox	A23
Propiedades térmicas.....	A25
Propiedades porosas	A26
Capítulo 4: Catalizadores quirales solubles e inmovilizados sobre POPs basados en BINOLES. Aplicaciones en catálisis asimétrica	A28
Preparación de BINOLES	A28
Síntesis general de BINOLES	A28
Preparación de precursores	A32
Halogenados	A32
Modelos solubles por acoplamiento carbono-carbono vía Suzuki-Miyaura	A33
Actividad catalítica	A35

Método general de adición de dietilcinc a benzaldehído catalizado por POP-Su-2Ad-BINOL	A35
Método general de la ciclación de antranilamida con benzaldehídos catalizada por BINOLES-P	A35
Método general de transferencia de hidrógeno de <i>N</i> -heterociclos catalizada por BINOLES-P	A36
Método general de ciclopropanación de estireno catalizado por BINOLES-Rh	A40
Estudios catalíticos	A42
Caracterización	A43
Espectros de IR y RMN	A43
Propiedades térmicas y texturales	A44

Métodos de Caracterización

Los espectros de resonancia magnética nuclear (**RMN**) se registraron con un BRUKER AVANCE III HD (frecuencias Larmor de 400, 101, 162, 376 MHz para ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F respectivamente) y también con un VARIAN INOVA 300 MHz para ^1H . Para los espectros en estado sólido de ^{13}C y ^{31}P se empleó un espectrómetro BRUKER AV400 WB con frecuencias Larmor de 400 y 100 MHz, utilizando sondas MAS de 4 mm que giran a una velocidad de 10 kHz. Los espectros ^{13}C CP-MAS se obtuvieron utilizando un tiempo de contacto de 3,5 ms y un tiempo de relajación de 4 s. El número de exploraciones fue 1024.

La espectrometría de masas se llevó a cabo por diferentes técnicas en función de la muestra analizada. Espectrometría de masas por impacto electrónico (**EI-MS**): HP DETECTOR SELECTIVO DE MASA 5973 - (SIS) SONDA INSERTIVA DIRECTA. Espectrometría de masas por electrospray (**ESI-MS**): HP HEWLETT PACKARD SERIE 1100MSD. El análisis de la espectrometría de masas de alta resolución (**HRMS**) se llevó a cabo utilizando un sistema LC Agilent Serie 1200 (equipado con una bomba binaria, un inyector automático y un horno de columna) acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo 6520 (QTOF). Se usó acetonitrilo: agua (75:25, v: v) como fase móvil a $0,2 \text{ mL min}^{-1}$. La fuente de ionización era una interfaz ESI que funcionaba en el modo de iones positivos. El voltaje de electrospray se ajustó a 4,5 kV, el voltaje del fragmentador a 150 V y la temperatura del gas de secado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó nitrógeno (99,5% de pureza) como nebulizador (207 kPa) y gas de secado (6 L min^{-1}). Los espectros de masas para moléculas orgánicas grandes se adquirieron en un **MALDI TOF/TOF** lineal ULTRAFLEX III BRUKER. El análisis se realizó utilizando DCTB como matriz con el modelo reflector positivo y láser NdYAG de 355 nm.

Los espectros infrarrojos **FTIR** se registraron en un dispositivo tipo PerkinElmer Spectrum One con un transformador de Fourier y los **ATR-FTIR** con un espectrómetro Spectrum One FTIR de Perkin Elmer equipado con un elemento interno de diamante utilizando una acumulación de 4 y la misma presión del cristal en la superficie de cada muestra.

El **análisis elemental** se realizó con un equipo Carlo Erba EA1108 (C, H, N).

Los análisis térmicos termogravimétricos y diferenciales (**TGA-DTA**) se realizaron en una corriente de aire con un analizador TA Instruments Modelo TA-Q500 en el rango de temperatura entre 40 y 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Caracterización textural: las **isotermas de adsorción de nitrógeno** se midieron a 77 K utilizando un analizador de superficie y porosidad Micromeritics ASAP 2020 M. Antes de la medición las muestras se desgasificaron durante 12 h a 100 °C. Las áreas de superficie específicas se determinaron mediante la técnica **BET** y el tamaño promedio de poro mediante los métodos **DFT**.

La morfología y la microestructura se analizaron mediante un modelo de microscopía electrónica de barrido (**SEM**) de emisión de campo Hitachi S-8000 equipado con un analizador de espectroscopía de rayos X dispersivos de energía (EDAX), equipo EDAX SUTW (ventana súper ultrafina).

Los contenidos metálicos se analizaron mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (**ICP-OES**) en un Perkin Elmer OPTIMA 2100 DV.

El **punto de fusión** se determinó utilizando NIKON ECLIPSE LV100N POL y LINKAM Scientific como controlador de temperatura.

Las mediciones de voltamperometría cíclica (**CV**) se obtuvieron en una estación de potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N en una celda de tres electrodos (electrodo de trabajo Pt) a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Como electrolito, se utilizó hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio recristalizado 0,1 M (TBAPF₆) en acetonitrilo. Se preparó una suspensión mezclando 2 mg de cada material con 25 µL de solución de resina perfluorada de Nafion (Sigma-Aldrich) y 250 µL de isopropanol. Luego, se colocó sobre el electrodo de trabajo de platino y se secó. Los potenciales se midieron frente a Ag/AgCl como electrodo de referencia. También se utilizó un analizador electroquímico Epsilon en las mismas condiciones que las expuestas anteriormente para las muestras solubles.

Los estudios **UV-Vis** se llevaron a cabo en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda XLS+ y en un JASCO V-730. Los espectros de **fluorescencia** se registraron en un espectrofotómetro Aminco SLM 8000 y en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS50. Los espectros de reflectancia difusa visible ultravioleta (**UV-Vis DRS**) se

llevaron a cabo en un espectrómetro Shimadzu UV-2401 PC UV-Vis. Los valores de reflectancia (R) se transformaron en la función Kubelka – Munk $F(R)$ de acuerdo con la ecuación (1): $F(R) = (1 - R)^2/2R$. La brecha de banda se estimó mediante una gráfica de Tauc de $(hvF(R))^{1/n}$ vs hv (h es la constante de Planck, v es la frecuencia de vibración y $n = 1/2$ para transiciones directas).

La **rotación específica** de las muestras ópticamente activas se determinó con un polarímetro JASCO P-2000 utilizando una lámpara de sodio (589 nm).

El análisis por cromatografía de gases (**GC**) se realizó con un equipo KONIK HRGC 5000B empleando dos tipos de columnas diferentes en función de la reacción estudiada: columna capilar KAP-120212 (15 m, 0.25 mm, 0.25 μ m) y columna capilar CP-CHIRASIL-DEX CB varian (25 m, 0.25 mm, 0.25 μ m).

El análisis por cromatografía de líquidos de alta eficacia (**HPLC**) se realizó utilizando un equipo AGILENT 1100 Series con una columna Chiralcel-OD.

Para la síntesis por métodos no convencionales se empleó un microondas Discover SP® CEM Corporación 3100.

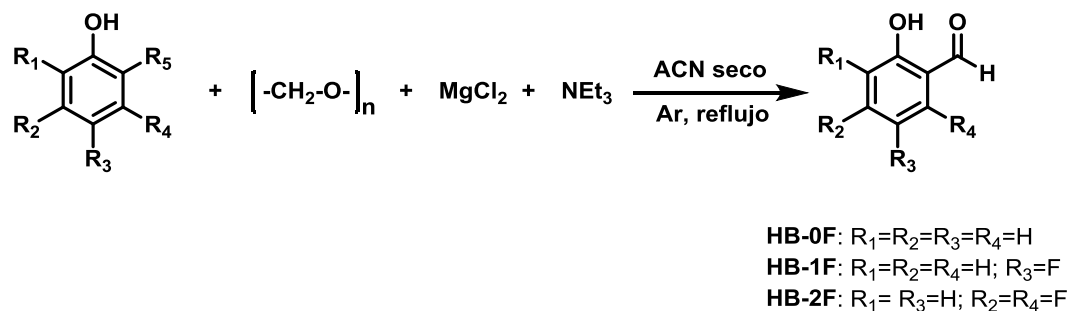
Capítulo 3: Fotocatalizadores solubles e inmovilizados sobre POPs basados en ligandos fenantrenoimidazol. Aplicación en fotocátalisis

Preparación de precursores

Hidroxibenzaldehídos

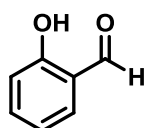
Síntesis general de hidroxibenzaldehídos (HBs)

Bajo atmósfera inerte se disuelve el fenol correspondiente (1 eq.) en ACN seco (25 mL) y se añaden al medio de reacción tamices moleculares 3 Å. A continuación, se añade MgCl_2 (3 eq.) y NEt_3 (2,5 eq.) formándose una suspensión que se deja agitando a temperatura ambiente 20 minutos. Se añade paraformaldehído en polvo (5 eq.) y se calienta a reflujo durante 4 horas. Se monitoriza por TLC utilizando Hep/AcOEt (4:1) como eluyente. Dejamos que alcance temperatura ambiente toda la noche. Se filtra por gravedad para separar los tamices moleculares y se añade HCl 1N (20 mL) y se comprueba que el pH es ácido. El crudo de reacción se extrae con AcOEt (3 x 20 mL) y el conjunto de fases orgánicas se lavan con H_2O (3 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). Se deja secar con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice.

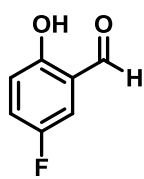


Esquema A.1. Síntesis de hidroxibenzaldehídos (HBs).

2-hidroxibenzaldehído (HB-0F): reactivo comercial.



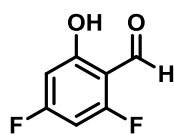
5-fluoro-2-hidroxibenzaldehído (HB-1F): Rto.: 39%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ



(ppm): 10,75 (s, 1H), 9,86 (s, 1H), 7,27 – 7,22 (m, 2H), 7,00 – 6,94 (m, 1H).

EI-MS: m/z (%): 140 (100) [M^+], 111 (35). **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3412, 3061, 2923, 2885, 1769, 1669, 1635, 1624, 1587, 1482, 1381, 1303, 1272, 1243, 1186, 1135, 1098, 951, 885, 828, 796, 770, 701, 677, 555.

4,6-difluoro-2-hidroxibenzaldehído (HB-2F): Rto.: 55%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO-

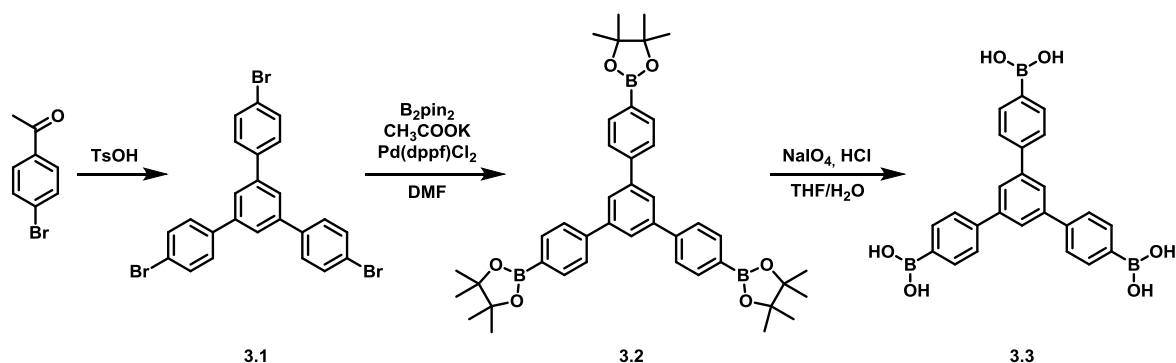


d_6) δ (ppm): 11,65 (s, 1H), 10,16 (s, 1H), 7,04 – 6,48 (m, 2H). **EI-MS:**

m/z (%): 157 (100) [M-H^-], 141 (17). **FTIR v (KBr, cm^{-1}):** 3391, 2925, 2853, 1731, 1657, 1633, 1613, 1499, 1456, 1433, 1399, 1378, 1288, 1262, 1245, 1224, 1181, 1165, 1145, 1118, 1080, 1061, 1042, 889, 843, 812, 775, 742, 723, 700, 607, 545, 521.

Borónicos

Síntesis del ácido triborónico



Esquema A.2. Síntesis del ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (3.3).

1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno (3.1)

Se mezclan en un matraz a 130 °C *p*-bromoacetofenona (2 g, 10 mmol, 1 eq.) y ácido tosílico (0,2 g, 1 mmol, 0,1 eq.) 24 horas. Se sigue la reacción por TLC utilizando Hep/AcOEt (4:1) como eluyente. Se añade una disolución de NaHCO_3 y se extrae con DCM. Se seca la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida en un rotavapor. El sólido obtenido se recrystaliza de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. **Rto.:** 55%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8,75 (s, 5H), 8,32 (d, $J = 8,5$ Hz, 5H), 8,22 (d, $J = 8,5$ Hz, 5H).

1,3,5-tri(p-pinacolatoborolanofenil)benceno (3.2)

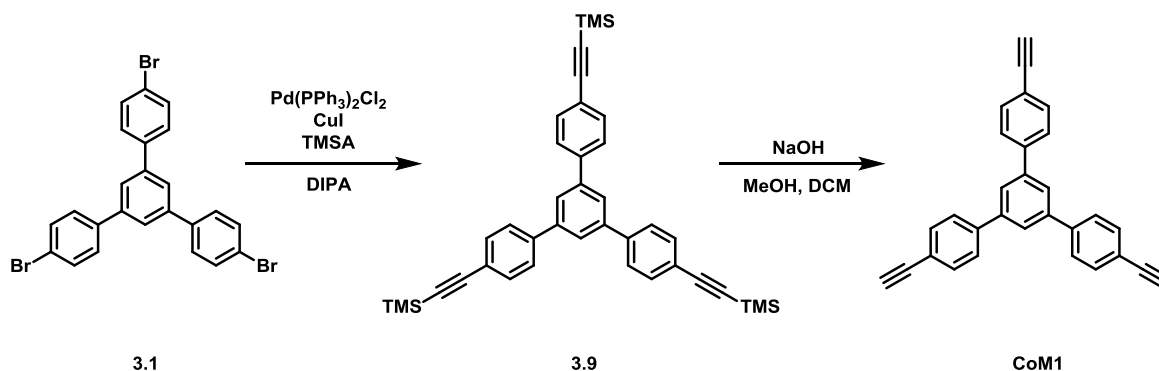
Se disuelven en DMF (30 mL), 1,3,5-tri(p-bromofenil)benceno (3,4 g, 6,2 mmol, 1 eq.), bis(pinacolato)diborano (5,2 g, 20,4 mmol, 3,3 eq.) y acetato potásico (3,7 g, 37,9 mmol, 6,1 eq.) bajo atmósfera inerte. Se adiciona entonces Pd(dppf)Cl₂ (0,18 g, 0,25 mmol, 4%) como catalizador de la reacción. Se calienta a 90 °C durante toda la noche. Se comprueba mediante TLC en Hep/AcOEt (4:1) que la reacción ha terminado. Se filtra el crudo de reacción a través de Celita® para eliminar el catalizador de Pd(0) y se lava con tolueno varias veces. La disolución obtenida se lava con H₂O (4 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). La fase orgánica obtenida se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se concentra a sequedad. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM como eluyente. **Rto.:** 70%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,94 (d, J = 7,7 Hz, 6H), 7,83 (s, 3H), 7,72 (d, J = 7,7 Hz, 6H), 1,38 (s, 36H).

Ácido 1,3,5-trifenilbenceno-4',4'',4'''-triborónico (3.3)

Se disuelve 1,3,5-tri(p-pinacolatoborolanofenil)benceno (4 g, 5,8 mmol, 1 eq.) en THF/H₂O (100 mL, 4:1) y se añade a continuación NaIO₄ (11,3 g, 52,6 mmol, 9 eq.). La suspensión se deja agitando a temperatura ambiente toda la noche. Al día siguiente se añade HCl (1 mL, 2M, 0,45 eq.) y se deja otras 24 horas más en las mismas condiciones. Pasadas esas 24 horas, se le añade MeOH (200 mL) y se deja agitando 10 minutos. Se filtra la suspensión obtenida y a las aguas de filtrado se les añade HCl (56 mL, 1M) y se deja agitando 2 horas. El precipitado formado se filtra y se seca a vacío para dar el producto deseado. **Rto.:** 85%. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 8,11 (s, 6H), 7,98 – 7,90 (m, 9H), 7,85 (d, J = 7,8 Hz, 6H).

Alquinos

Síntesis del etinilbenceno



Esquema A.3. Síntesis de 1,3,5-tris(4-etinilfenil)benceno (CoM1).

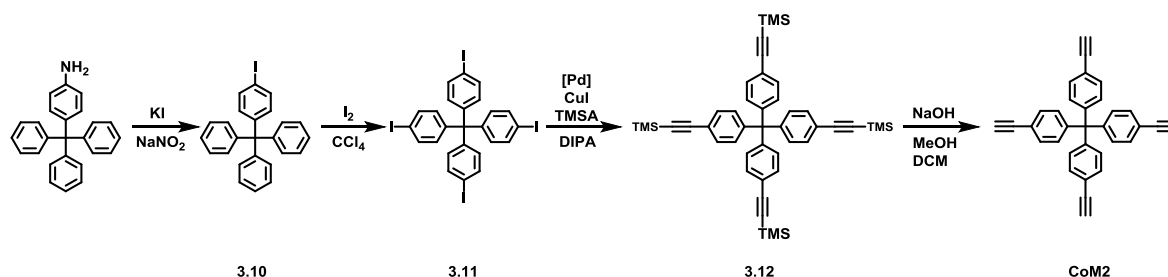
1,3,5-tris(4'-trimetilsililetinilfenil)benceno (3.9)

Se mezclan bajo atmósfera inerte 1,3,5-tris(*p*-bromofenil)benceno (150 mg, 0,27 mmol, 1 eq.) y DIPA (4 mL). Posteriormente se añade CuI (2,1 mg, 0,011 mmol, 4%) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (14,5 mg, 0,022 mmol, 8%). Por último se adiciona el TMSA (175 µL, 1,3 mmol, 4,6 eq.). La reacción está activada por microondas con las siguientes condiciones: 80 °C, 100 W, 30 min. Se comprueba que ha terminado la reacción por TLC utilizando Hep como eluyente. Al crudo de reacción se le añade AcOEt y se pasa por Celita® para eliminar el Pd(0). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El sólido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice empleando heptano como eluyente. **Rto.:** 45%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,73 (s, 3H), 7,61 (d, J = 8 Hz, 6H), 7,55 (d, J = 8 Hz, 6H), 0,26 (s, 27H).

1,3,5-tris(4-etinilfenil)benceno (CoM1)

Se disuelve en un matraz 1,3,5-tris(4'-trimetilsililetinilfenil)benceno (3,2 g, 5,4 mmol, 1 eq.) en DCM (50 mL). Se prepara una disolución de NaOH (1,3 g, 32,5 mmol, 10 eq.) en MeOH (45 mL) y se vierte sobre el matraz. La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 2 horas. El crudo de reacción se lava con una disolución de NaCl saturado y la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando Hep/DCM (10:2) como eluyente. **Rto.:** 50%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,74 (s, 3H), 7,63 (d, J = 8 Hz, 6H), 7,59 (d, J = 8 Hz, 6H), 3,14 (s, 3H).

Síntesis del tritilbenceno



Esquema A.4. Síntesis de tetrakis(4-etinilfenil)metano (**CoM2**).

4-tritil-iodobenceno (3.10)

Se disuelve 4-(tritil)anilina (10 g, 30 mmol, 1 eq.) en acetona (250 mL) y HCl (28 mL, 37%) en H₂O (40 mL). Se enfría la disolución a 0 °C, se le añade poco a poco NaNO₂ (3,3 g, 48 mmol, 1,6 eq.) y se deja agitando 30 minutos. Se prepara una disolución de KI (7,9 g, 48 mmol, 1,6 eq.) en H₂O (28 mL) y se añade también gota a gota dejándose la mezcla en esas condiciones 1 hora. Pasado ese tiempo se deja 2 horas más a 60 °C. A continuación se le añade bisulfito de sodio para consumir el yodo que se haya podido formar en la reacción. La mezcla se extrae con DEE y la fase orgánica se lava con H₂O y con una disolución de NaCl saturada. Se seca con MgSO₄ y se evapora el disolvente a presión reducida. Se recristaliza de tolueno para dar el sólido deseado. **Rto.:** 60%. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7,56 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,20 (m, 15H), 6,97 (d, J = 8,4 Hz, 2H).

Tetrakis(4-iodofenil)metano (3.11)

Se mezcla 4-tritil-iodobenceno (8,2 g, 18 mmol, 1 eq.), [bis(trifluoroacetoxi)iodo]benceno (14,2 g, 33 mmol, 1,8 eq.) y yodo (5,7 g, 22,5 mmol, 1,2 eq.) en CCl₄ (168 mL). Se deja agitando a temperatura ambiente 72 horas y se filtra para obtener un sólido rosa. **Rto.:** 33%. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 6,88 (d, J = 8,7 Hz, 8H), 7,58 (d, J = 8,7 Hz, 8H).

Tetrakis(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)metano (3.12)

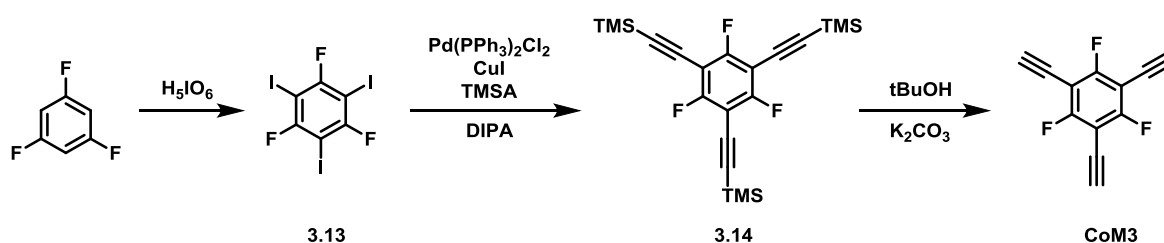
Se mezclan bajo atmósfera inerte tetrakis(4-iodofenil)metano (200 mg, 0,24 mmol, 1 eq.) y DIPA (4 mL). Posteriormente se añade CuI (2 mg, 0,011 mmol, 4%) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (15 mg, 0,022 mmol, 8%). Por último se adiciona el TMSA (270 μL, 1,9 mmol, 8 eq.). La reacción está activada por microondas con las siguientes condiciones: 80 °C, 100 W, 30

min. Se comprueba que ha terminado la reacción por TLC utilizando heptano como eluyente. Al crudo de reacción se le añade AcOEt y se pasa por Celita® para eliminar el Pd(0). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El sólido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice empleando DCM como eluyente. **Rto.:** 75%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,35 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 7,07 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 0,26 (s, 36H).

Tetrakis(4-etinilfenil)metano (CoM2)

Se disuelve en un matraz tetrakis(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)metano (1 g, 1,4 mmol, 1 eq.) en DCM (35 mL). Se prepara una disolución de NaOH (454 mg, 11,4 mmol, 10 eq.) en MeOH (35 mL) y se vierte sobre el matraz. La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 1 hora. El crudo de reacción se lava con una disolución de NaCl saturado y la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando Hep/DCM (9:1) como eluyente. **Rto.:** 51%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,41 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 7,14 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 3,09 (s, 4H).

Síntesis del etinilbenceno



Esquema A.5. Síntesis de 1,3,5-trietinil-2,4,6-trifluorobenceno (CoM3).

1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenceno (3.13)

Se prepara una suspensión de H₅IO₆ (7,8 g, 34,2 mmol, 1,5 eq.) en ácido sulfúrico (35 mL) y se enfría a 0 °C. Se añade en pequeñas porciones durante 5-10 min KI (17 g, 0,1 mol, 4,5 eq.) y posteriormente se adiciona el 1,3,5-trifluorobenceno (2,35 mL, 22,7 mmol, 1 eq.). Se deja a 0 °C y que alcance temperatura ambiente durante toda la noche. Se añade H₂O y se extrae con DEE. Se lava la fase orgánica con una disolución de tiosulfato sódico y de nuevo con H₂O. Se deja secar con MgSO₄, se filtra por gravedad y se elimina el disolvente en el rotavapor. **Rto.:** 67%.

1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris[2-(trimetilsilil)etnil]benceno (3.14)

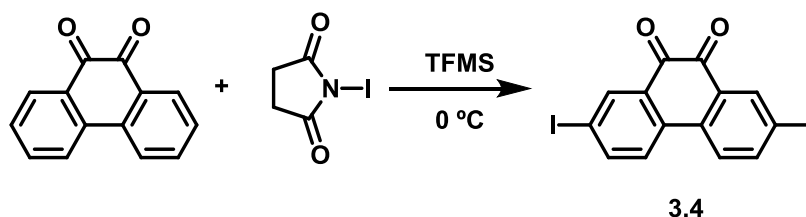
Se mezclan bajo atmósfera inerte 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenceno (308 mg, 0,6 mmol, 1 eq.) y DIPA (4 mL). Posteriormente se añade CuI (7,62 mg, 0,04 mmol, 4%) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (42 mg, 0,06 mmol, 7,5%). Por último se adiciona el TMSA (665 µL, 4,8 mmol, 6 eq.). Es activada por microondas con las siguientes condiciones: 80 °C, 100 W, 15 min. Se comprueba que ha terminado la reacción por TLC utilizando Hep como eluyente. Se elimina la DIPA y el sólido obtenido se extrae con H₂O y tolueno. La fase orgánica se pasa por Celita® para eliminar el Pd, se seca con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El sólido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice empleando heptano como eluyente. **Rto.:** 50%. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 0,26 (s, 27H).

1,3,5-trietnil-2,4,6-trifluorobenceno (CoM3)

1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris[2-(trimetilsilil)etnil]benceno (200 mg, 0,48 mmol, 1 eq.) se mezcla con ^tBuOH (4 mL) y H₂O (0,2 mL). Posteriormente se añade K₂CO₃ (164 mg, 1,2 mmol, 2,5 eq.). La mezcla se calienta a 90 °C durante 5 horas. Se comprueba el avance de la reacción mediante TLC en heptano como eluyente. El crudo se extrae con hexano y H₂O. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. **Rto.:** 86,5%. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3,51 (s, 3H).

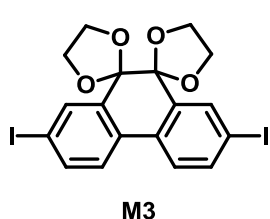
Diiodados**Síntesis de 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (3.4)**

Una suspensión de 9,10-fenantrenoquinona (2 g, 9,6 mmol, 1 eq.) en 15 mL de TFMS se agita a 0 °C durante 20 minutos. Se añade sobre la mezcla de reacción *N*-iodosuccinimida (6,5 g, 28,8 mmol, 3 eq.) poco a poco y se deja 30 minutos más. Se vierte el contenido del matraz sobre una mezcla de H₂O/hielo y se deja agitando 10 minutos. El crudo de reacción obtenido se filtra a vacío y se lava con H₂O, MeOH y DEE. El sólido se recristaliza de CHCl₃ para obtener el producto deseado. **Rto.:** 50%. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 8,50 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 8,04 (dd, J = 8,5, 2,0 Hz, 2H), 7,71 (d, J = 8,5 Hz, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 460 (71) [M⁺], 432 (100), 277 (42), 150 (64). **FTIR v (KBr, cm⁻¹):** 3434, 3090, 3057, 1674, 1574, 1455, 1394, 1287, 1264, 1226, 1205, 1144, 1073, 1009, 997, 905, 849, 829, 791, 771, 708, 692.



Esquema A.6. Síntesis de 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (**3.4**).

Síntesis de 2',7'-diiododiespiro[[1,3]dioxolano-2,9'-fenantreno-10',2''-[1,3]dioxolano] (M3)



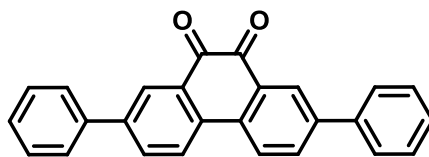
Ácido canfo-10-sulfónico (70 mg, 0,3 mmol, 0,15 eq.) y 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (920 mg, 2 mmol, 1 eq.) se disolvieron en etilenglicol (11 mL) y MeOH (2,2 mL). La mezcla se calentó a 120 °C bajo atmósfera inerte durante toda la noche. La reacción se monitorizó por TLC usando Hep/AcOEt (2:1) y el sólido se filtró y se lavó con H₂O y MeOH. **Rto.:** 83%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,07 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 7,79 (dd, J = 8,6, 2,1 Hz, 2H), 7,58 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 4,34 – 4,13 (m, 4H), 3,81 – 3,54 (m, 4H).

Modelos solubles por acoplamiento carbono-carbono

Síntesis de 2,7-difenil-9,10-fenantrenoquinona por acoplamiento C-C vía Suzuki-Miyaura

La reacción está activada por microondas. Se disuelve 2,7-diiodo-9,10-fenantrenoquinona (100 mg, 0,2 mmol, 1 eq.) y ácido fenilborónico (56 mg, 0,46 mmol, 2,1 eq.) en THF seco (3 mL). Se borbotea la disolución con una corriente de Ar y se le añade una disolución acuosa de K₂CO₃ (1 mL, 2M). Por último se añade Pd(dppf)Cl₂ (4,4 mg, 6 μmol, 3%) como catalizador. Las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción fueron en un primer paso 75 W durante 20 minutos y en un segundo paso 145 °C durante 15 minutos más. Se pasa el crudo de reacción por una columna de Celita® para quitar el catalizador y la disolución se extrae con AcOEt. La fase orgánica se lava con H₂O y con una disolución saturada de NaCl. Se seca la fase orgánica con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de Hep/AcOEt (4:1). **Rto.:** 38%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm): 8,45 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 8,25 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 8,11 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,97 (dd, $J = 8,3, 2,1$ Hz, 1H), 7,81 – 7,35 (m, 12H).



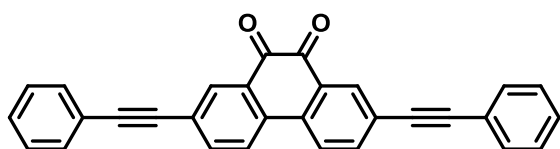
3.8

Figura A.1. Síntesis del modelo soluble 2,7-difenil-9,10-fenantrenoquinona (3.8).

Síntesis general de modelos solubles por acoplamiento C-C vía Sonogashira-Hagihara

La reacción está activada por microondas. Se disuelven el correspondiente derivado diiodado (1 eq.) y el CuI (4,5%) en una mezcla seca de DIPA/DMF (4 mL, 1:1). La solución se desgasificó con Ar durante 15 minutos. A continuación se añadieron el catalizador Pd(PPh₃)₂Cl₂ (9%) y el etinilbenceno (2,1 eq.). La reacción tiene lugar bajo las siguientes condiciones: 120 °C, 100 W, 30 min. Se evapora la DIPA y se disuelve el sólido obtenido en DCM para pasarlos posteriormente por una columna de Celita® para quitar el catalizador. La fase orgánica se lava con H₂O y con una disolución saturada de NaCl. Se seca la fase orgánica con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. Si fuese necesario, se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice.

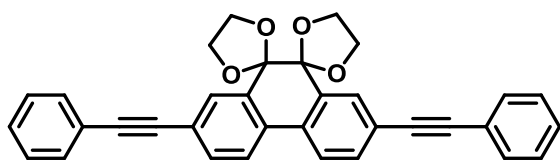
2,7-bis(feniletinil)fenantreno-9,10-diona (3.15): Rto.: 36%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)



3.15

δ (ppm): 7,94 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H), 7,89 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,63 (dd, $J = 8,2, 1,4$ Hz, 2H), 7,59 – 7,51 (m, 4H), 7,40 – 7,33 (m, 6H).

2',7'-bis(feniletinil)dispiro[[1,3]dioxolano-2,9'-fenantreno-10',2''-[1,3]dioxolano] (3.16):



3.16

Rto.: 45%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,94 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H), 7,89 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,64 (dd, $J = 8,2, 1,8$ Hz, 2H), 7,60 – 7,51 (m, 4H), 7,42 – 7,31 (m, 6H), 4,45 – 4,06 (m, 4H), 3,91 – 3,56 (m, 4H).

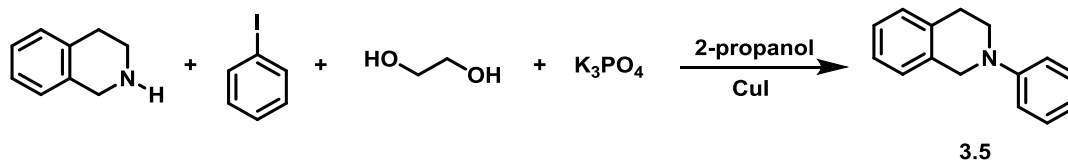
Actividad catalítica: método general de la reacción aza-Henry

Se hace reaccionar 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (20 mg, 96 μmol , 1 eq.) y el nitroderivado seleccionado (2 mL) en presencia del fotocatalizador correspondiente (1%). Se irradia con luz blanca de 15 W en oscuridad. Se monitoriza la reacción por GC (150 $^{\circ}\text{C}$, 15 min; rampa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 170 $^{\circ}\text{C}$; 170 $^{\circ}\text{C}$, 30 min). Cuando la conversión es superior al 90%, se para la reacción y se aísla el producto final. El crudo de reacción se pasa por Celita® y se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente Hep/AcOEt (20:1).

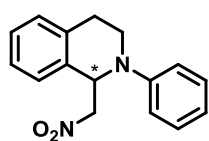
Producto de partida, productos finales y subproducto

2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.5)

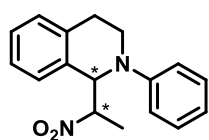
Una suspensión de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (5 g, 37,5 mmol, 1 eq.), iodobenceno (4,2 mL, 37,5 mmol, 1 eq.), etilenglicol (8,4 mL, 150 mmol, 4 eq.), K_3PO_4 (16 g, 75 mmol, 2 eq.) y CuI (714 mg, 3,7 mmol, 10%) en 2-propanol (75 mL) se calienta a 90 $^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera inerte durante toda la noche. La reacción se monitoriza por TLC utilizando Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. Se deja que alcance temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. Añadimos H_2O (60 mL) para disolver el sólido. La fase acuosa obtenida se extrae con DCM (5 x 20 mL) y el conjunto de fases orgánicas se lavan con H_2O (3 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (2 x 20 mL). Se seca con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente. El sólido obtenido cuando se enfría el matraz se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando Hep/AcOEt (10:1) para dar lugar a un sólido blanco que debe guardarse en nevera. **Rto.:** 40%. **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 7,30 – 7,20 (m, 2H), 7,19 – 7,10 (m, J = 2,9, 2,3 Hz, 4H), 6,99 – 6,92 (m, 2H), 6,84 – 6,76 (m, 1H), 4,38 (s, 2H), 3,54 (t, J = 5,9 Hz, 2H), 2,96 (t, J = 5,8 Hz, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 208 (100) [$\text{M}-\text{H}^+$].



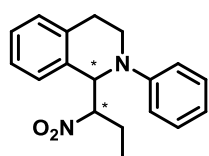
Esquema A.7. Síntesis de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.5).

1-(nitrometil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.6a): ^1H RMN (400 MHz, CHCl_3)

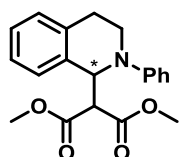
δ (ppm): 7,32 – 7,12 (m, 6H), 7,02 – 6,95 (m, 2H), 6,86 (tt, $J = 7,3, 1,0$ Hz, 1H), 5,56 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 4,88 (dd, $J = 11,8, 7,8$ Hz, 1H), 4,57 (dd, $J = 11,8, 6,6$ Hz, 1H), 3,73 – 3,57 (m, 2H), 3,09 (ddd, $J = 16,5, 8,6, 5,7$ Hz, 1H), 2,80 (dt, $J = 16,4, 5,0$ Hz, 1H). **EI-MS: m/z (%):** 268 (11) [M^+], 208 (100).

1-(nitroetil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.6b): ^1H RMN (400 MHz, CHCl_3) δ 

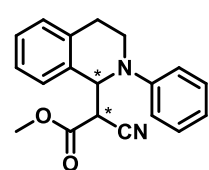
(ppm): 7,32 – 7,08 (m, 6H), 7,05 – 6,96 (m, 2H), 6,87 – 6,78 (m, 1H), 5,29 – 5,21 (m, 1H), 5,11 – 4,84 (m, 1H), 3,89 – 3,51 (m, 2H), 3,12 – 2,83 (m, 2H), 1,71 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H), 1,55 (d, $J = 6,7$ Hz, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 282 (4) [M^+], 208 (100).

1-(nitropropil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (3.6c): ^1H RMN (400 MHz, CHCl_3)

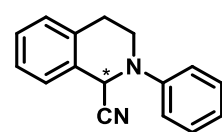
δ (ppm): 7,31 – 7,09 (m, 6H), 7,02 – 6,89 (m, 2H), 6,84 – 6,74 (m, 1H), 5,18 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H), 4,90 – 4,62 (m, 1H), 3,90 – 3,46 (m, 2H), 3,12 – 2,80 (m, 2H), 2,27 – 1,75 (m, 2H), 0,97 – 0,90 (m, 3H). **EI-MS: m/z (%):** 296 (2) [M^+], 208 (100).

2-(2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin-1-il) malonato de dimetilo (3.6d): ^1H RMN (400

MHz, CHCl_3) δ (ppm): 7,24 – 7,14 (m, 4H), 7,14 – 7,07 (m, 2H), 7,01 – 6,93 (m, 2H), 6,78 – 6,69 (m, 1H), 5,69 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H), 4,00 – 3,85 (m, 2H), 3,64 (s, 3H), 3,53 (s, 3H), 3,50 – 3,44 (m, 1H), 3,10 – 3,00 (m, 1H), 2,92 – 2,80 (m, 1H). **EI-MS: m/z (%):** 339 (5) [M^+], 208 (100).

2-ciano-2-(2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin-1-il) acetato de metilo (3.6e): ^1H RMN

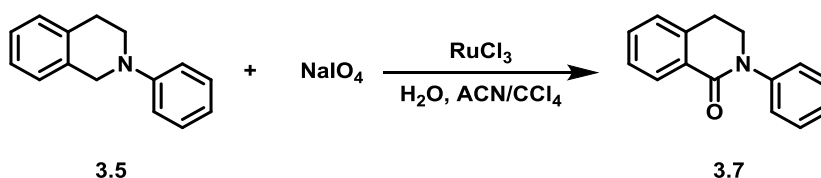
(400 MHz, CHCl_3) δ (ppm): 7,33 (dd, $J = 7,7, 1,5$ Hz, 1H), 7,05 (dd, $J = 7,7, 1,5$ Hz, 1H), 6,99 – 6,83 (m, 2H), 6,83 – 6,62 (m, 5H), 4,95 – 4,71 (m, 1H), 4,00 (d, $J = 13,1$ Hz, 1H), 3,82 (s, 3H), 3,22 (d, $J = 23,4$ Hz, 2H), 2,85 – 2,73 (m, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 306 (5) [M^+], 248 (100), 208 (84).

2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina-1-carbonitrilo (3.6f): ^1H RMN (400 MHz, CHCl_3)

δ (ppm): 7,42 – 7,18 (m, 6H), 7,14 – 6,96 (m, 3H), 5,52 (s, 1H), 3,78 – 3,71 (m, 1H), 3,49 (ddd, $J = 12,4, 10,6, 4,1$ Hz, 1H), 3,26 – 3,07 (m, 1H), 3,05 – 2,88 (m, 1H). **EI-MS: m/z (%):** 234 (100) [M^+], 208 (45).

2-fenil-3,4-dihidroisoquinolin-1(2H)-ona (3.7)

Se agita durante 5 minutos y a temperatura ambiente 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (50 mg, 0,24 mmol, 1 eq.), NaIO₄ (128 mg, 0,6 mmol, 2,5 eq.) y H₂O (1,7 mL) en una mezcla de CCl₄/ACN (1:1, 10 mL). A continuación se añade como catalizador RuCl₃ (6 mg, 29 μmol, 0,12 eq.) y se deja en las mismas condiciones toda la noche. El crudo de reacción se extrae con DCM (1 x 10 mL) y AcOEt (2 x 10 mL). Se juntan las fases orgánicas y se lavan con H₂O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando una mezcla de Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. **Rto.:** 32%. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 8,16 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H), 7,50 – 7,35 (m, 6H), 7,28 – 7,22 (m, 2H), 4,01 (d, *J* = 6,7 Hz, 2H), 3,15 (d, *J* = 6,7 Hz, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 223 (100) [M⁺], 208 (18), 118 (85).



Esquema A.8. Síntesis de 2-fenil-3,4-dihidroisoquinolin-1(2H)-ona (3.7).

Perfiles cinéticos

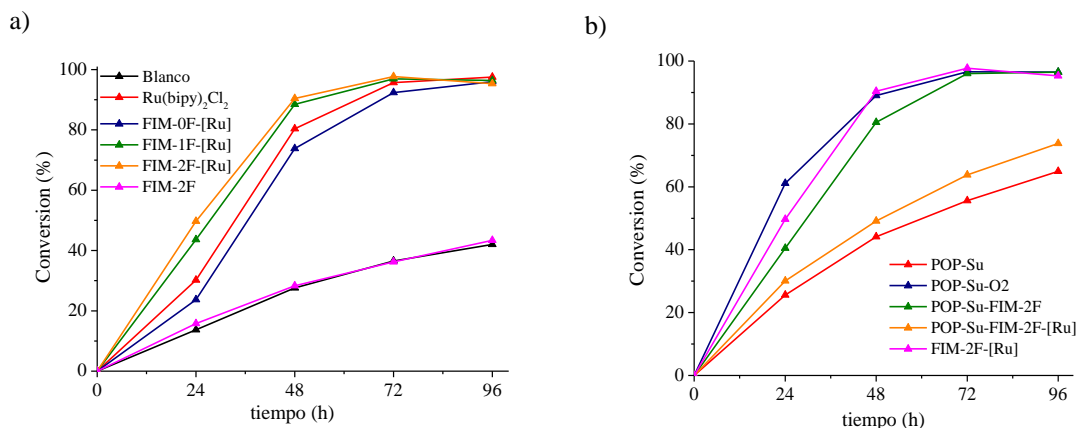


Figura A.2. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano: a) FIMs-[Ru]; b) POPs-Su.

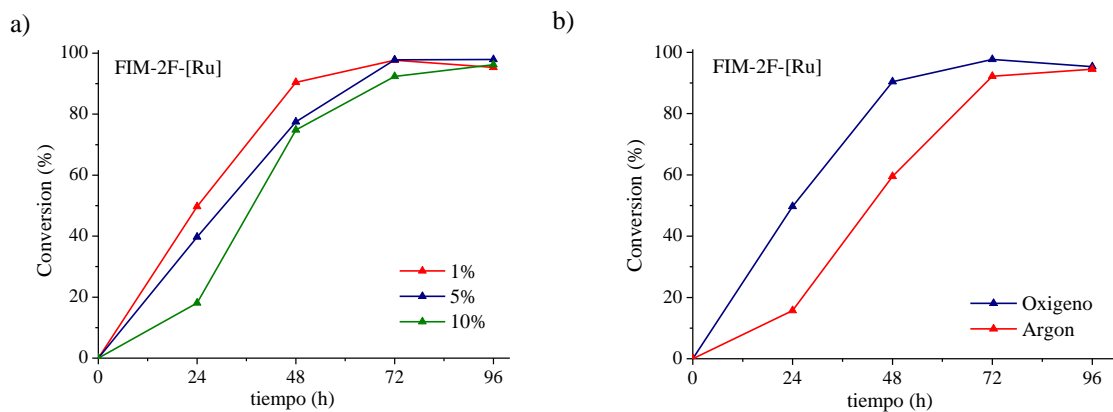


Figura A.3. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano: a) diferente cantidad de fotocatalizador; b) diferentes condiciones de reacción, aeróbicas o anaeróbicas.

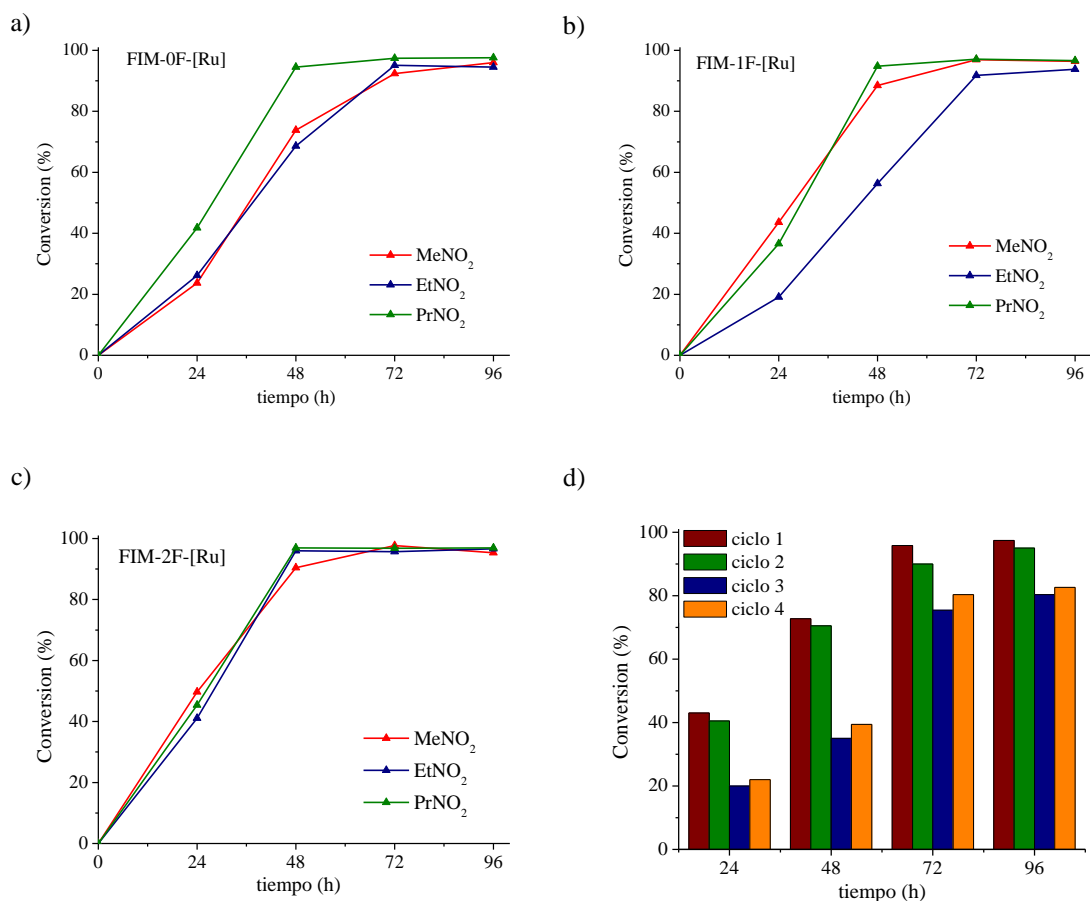
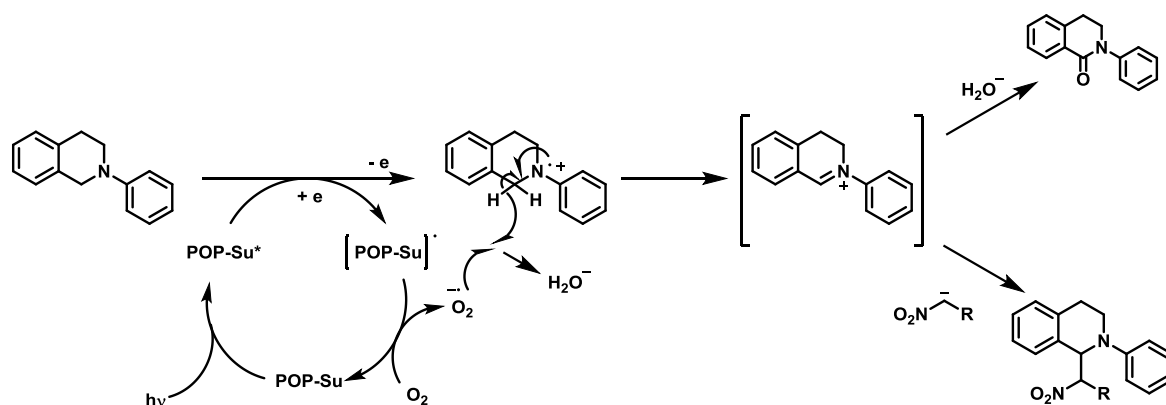
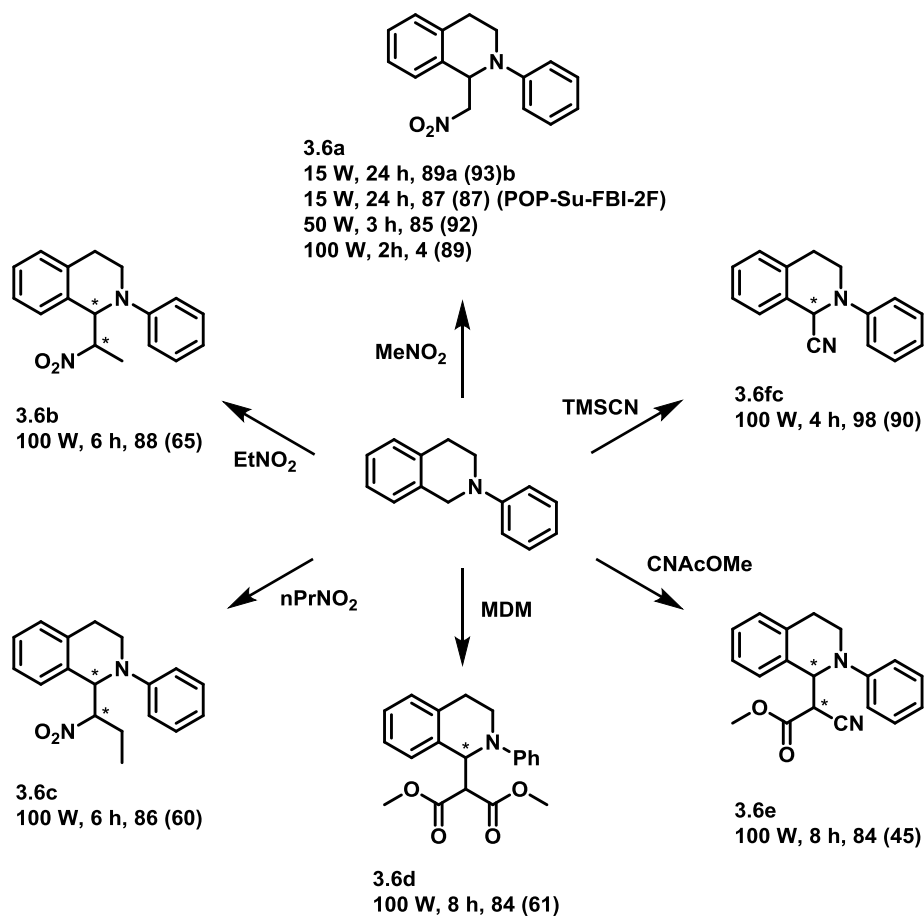


Figura A.4. Curvas cinéticas para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y diferentes nitroalcanos con distintos fotocatalizadores: a) **FIM-0F-[Ru]**; b) **FIM-1F-[Ru]**; c) **FIM-2F-[Ru]**. d) Reciclabilidad de **POP-Su-FIM-2F** para la reacción aza-Henry entre 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y nitrometano.



Esquema A.9. Mecanismo propuesto para la reacción aza-Henry con **POPs-Su**.



Esquema A.10. Acoplamiento fotocatalítico C-C de 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (1 eq.) con varios nucleófilos (1 mL) utilizando **POP-So2-FIM-2F** como fotocatalizador (1% mol), aire, temperatura ambiente y luz LED azul. ^aConversión. ^bRendimiento. ^c2,5 eq. de TMSCN en 2,5 mL de ACN.

Caracterización

Espectros de RMN

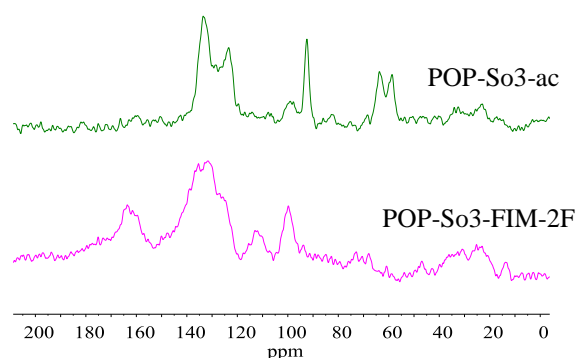


Figura A.5. Espectros de ^{13}C -CP-MAS para **POPs-So3**.

Propiedades fotofísicas

Tabla A.1. Datos espectroscópicos para los ligandos libres **FIMs** y complejos metálicos **FIMs-[Ru]**.

Compuesto	Absorbancia ^a λ_{max} (nm) (log ϵ)		Emisión λ_{max} (nm)
	Transición de ligando	MLCT	
FIM-0F	225 (4,51), 252sh (4,52), 261 (4,65) 332 (4,36), 346sh (4,25), 361 (4,19)	-	462
FIM-1F	252 sh (4,50), 261 (4,60), 336sh (4,28), 346 (4,32), 365 (4,37)	-	476
FIM-2F	225 (4,44), 251sh (4,56), 259 (4,65), 324 (4,31), 342 (4,18), 357 (4,10)	-	434
FIM-0F-[Ru]	255 (4,75), 295 (4,68), 336w (4,28), 411w (4,06)	555w (3,62)	464
FIM-1F-[Ru]	251 (4,70), 295 (4,64), 342w (4,19), 412w (4,11)	523w (3,74)	470
FIM-2F-[Ru]	255 (4,71), 294 (4,67), 330vw (4,17), 382vw (4,04)	523 (3,72)	436
Ru(bpy)₂Cl₂	290sh (4,35), 298 (4,46), 379 (3,72)	553 (373)	405, 431

^aEn disolución de ACN 1×10^{-5} M.

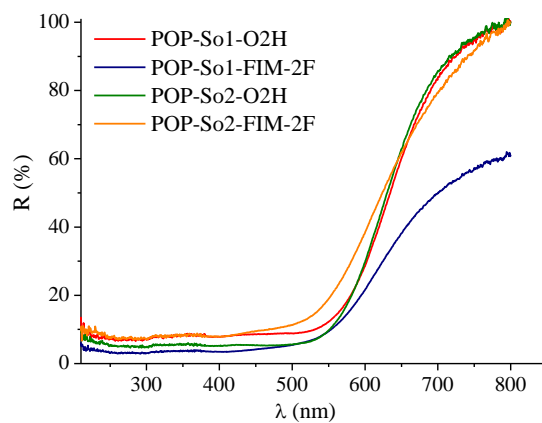


Figura A.6. Reflectancia difusa UV-Vis de estado sólido (UV-DRS) para **POPs-So**.

Propiedades redox

Tabla A.2. Potenciales redox de oxidación para los ligandos libres **FIMs** y complejos metálicos **FIMs-[Ru]**.

Compuesto	E_{ox}^b (V)
FIM-0F	1,08
FIM-1F	1,11
FIM-2F	1,22
FIM-0F-[Ru]	0,65
FIM-1F-[Ru]	0,46
FIM-2F-[Ru]	0,78
$Ru(bpy)_2Cl_2$	0,36

^bOnset vs Ag/AgCl.

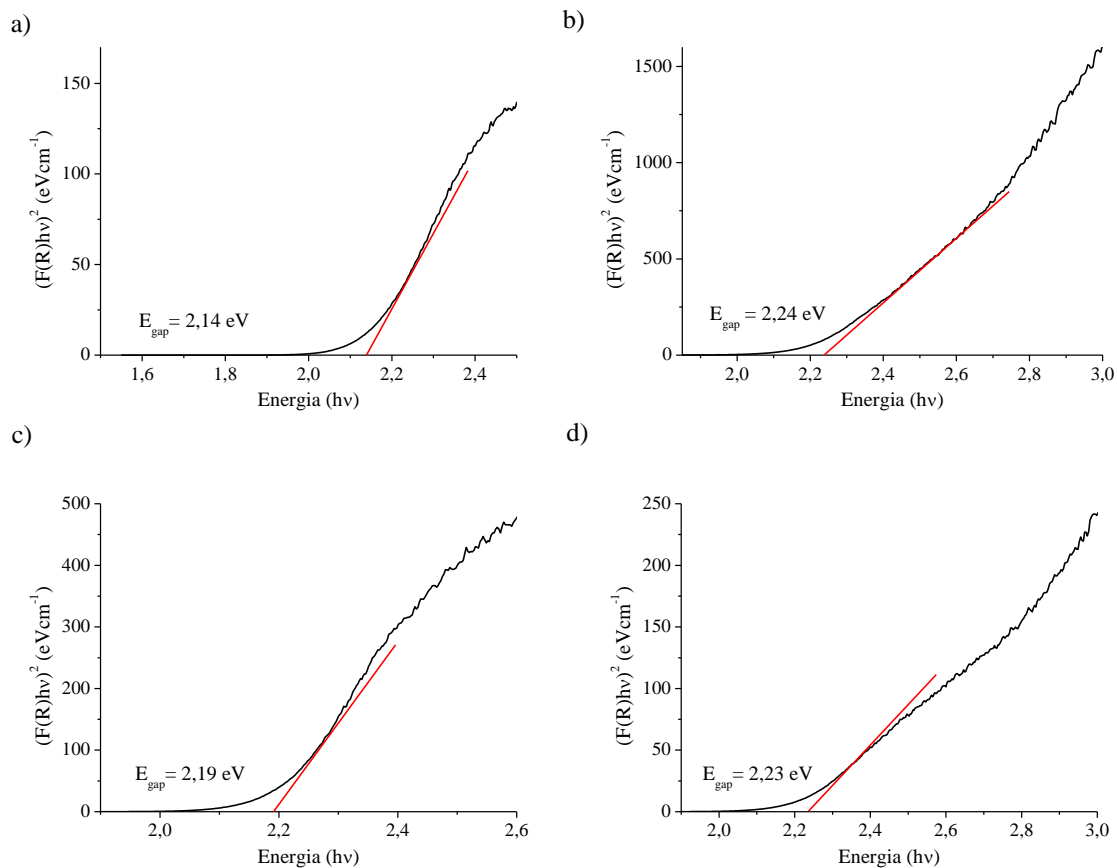


Figura A.7. Gráficas de Tauc de la función Kubelka-Munk para: a) **POP-So1-O2H**; b) **POP-So1-FIM-2F**; c) **POP-So2-O2H**; d) **POP-So2-FIM-2F**.

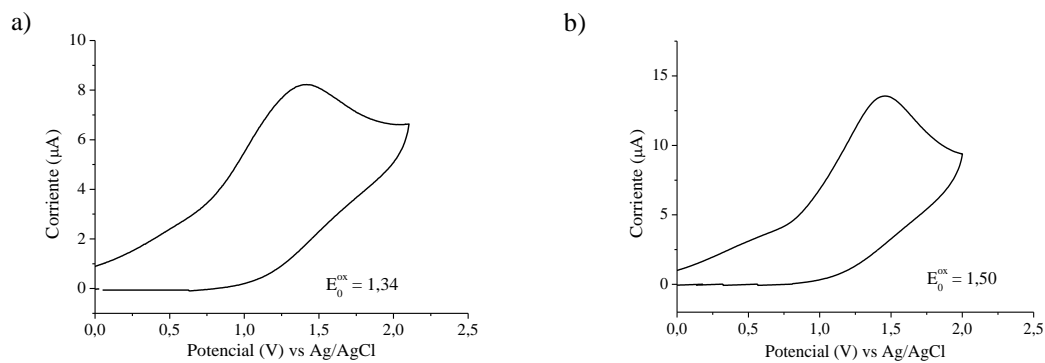


Figura A.8. Voltametría cíclica de polímeros de imidazol depositados en platino (electrolito: acetonitrilo / 0,1M TBAPF₆), Pt como electrodo de trabajo (la velocidad de exploración fue de 50 mVs⁻¹): a) **POP-So1-FIM-2F**; b) **POP-So2-FIM-2F**.

Propiedades térmicas

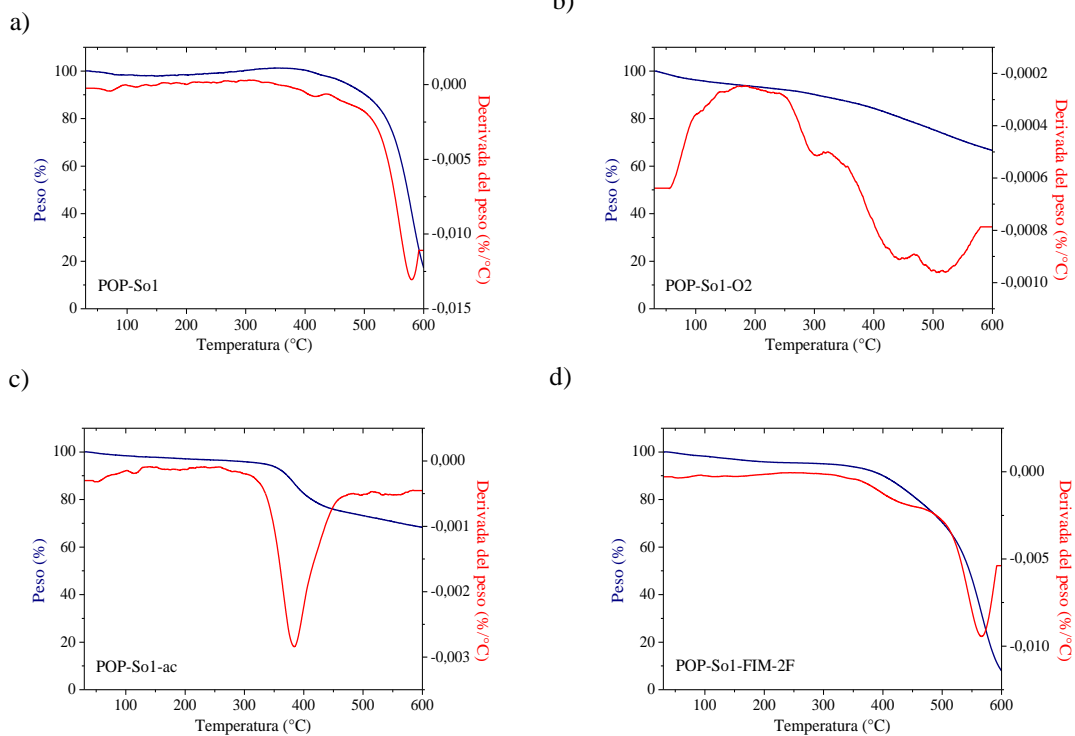


Figura A.9. Termogramas para los POPs-So1.

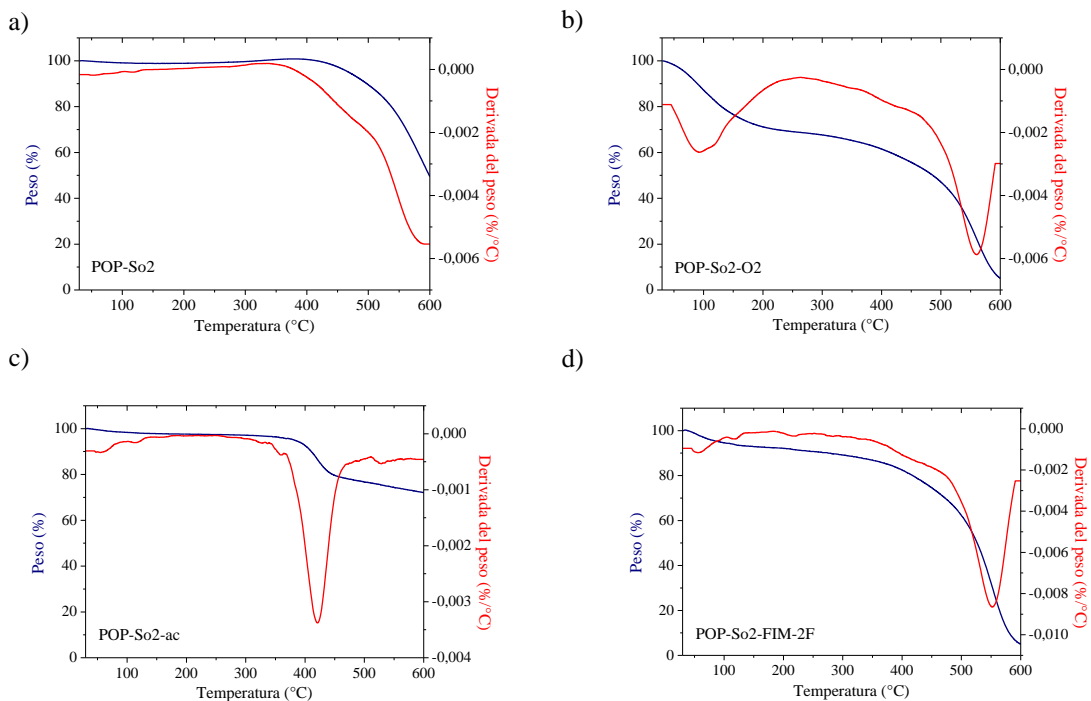


Figura A.10. Termogramas para los POPs-So2.

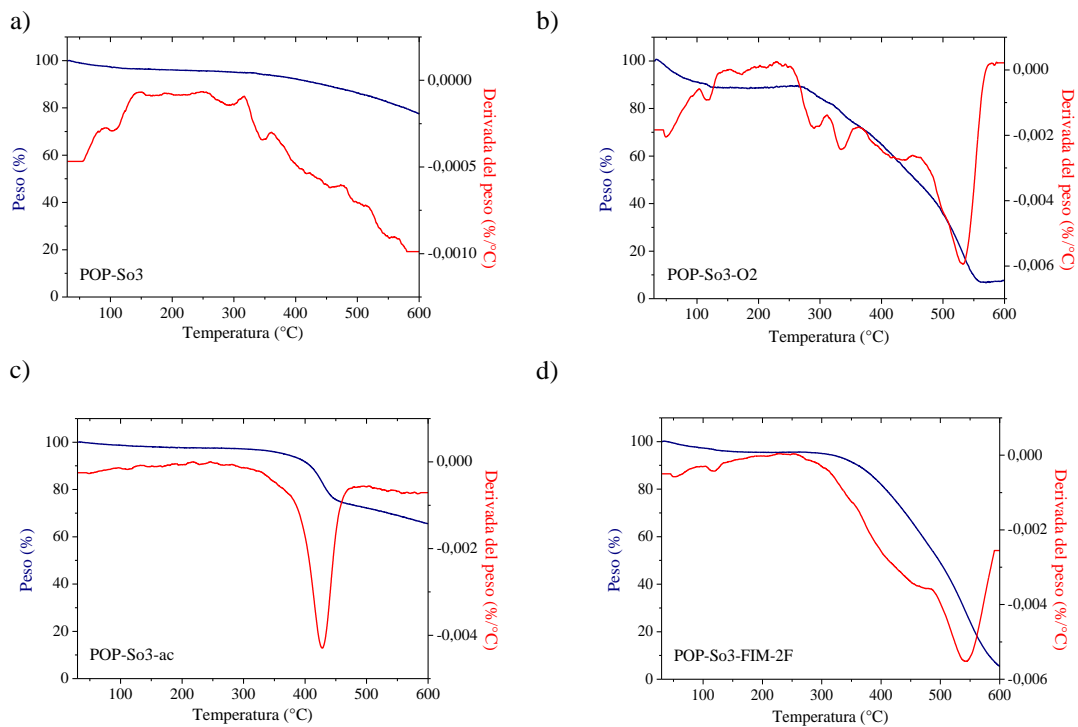


Figura A.11. Termogramas para los POPs-So3.

Propiedades porosas

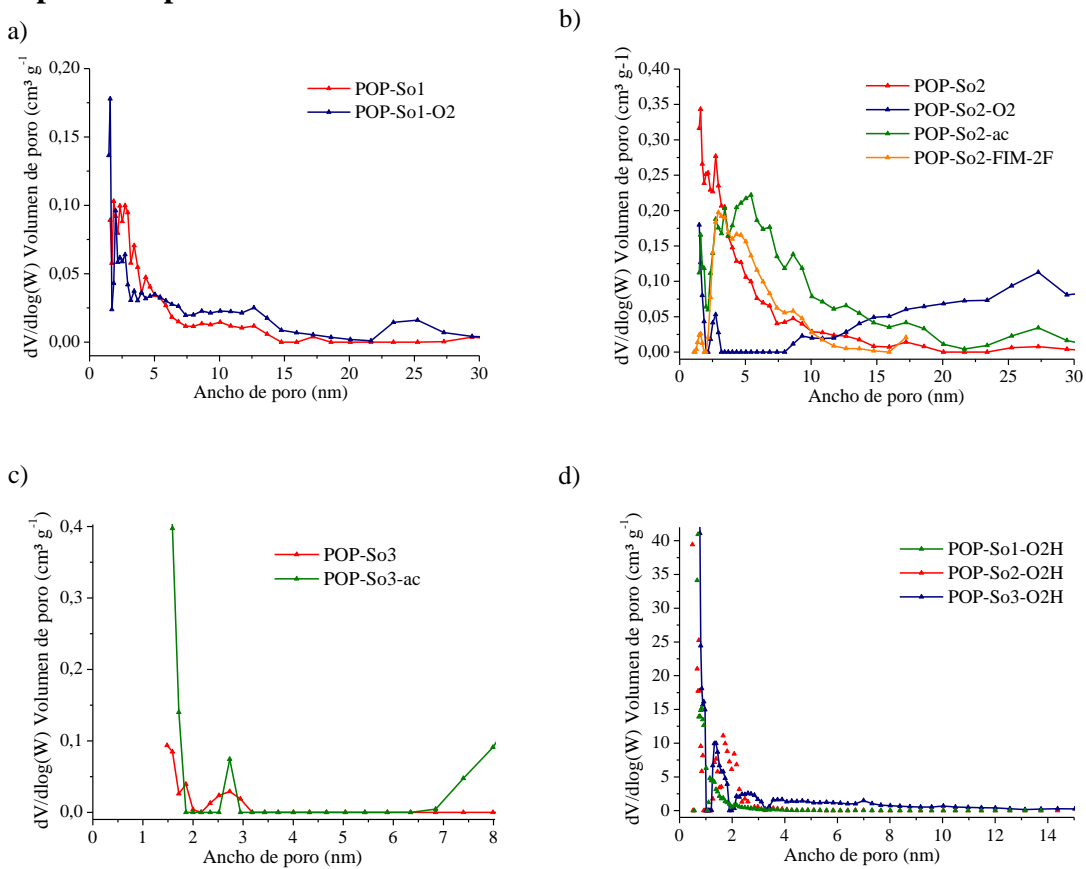


Figura A.12. Distribución de poro por el método N₂-DFT para los POPs-So.

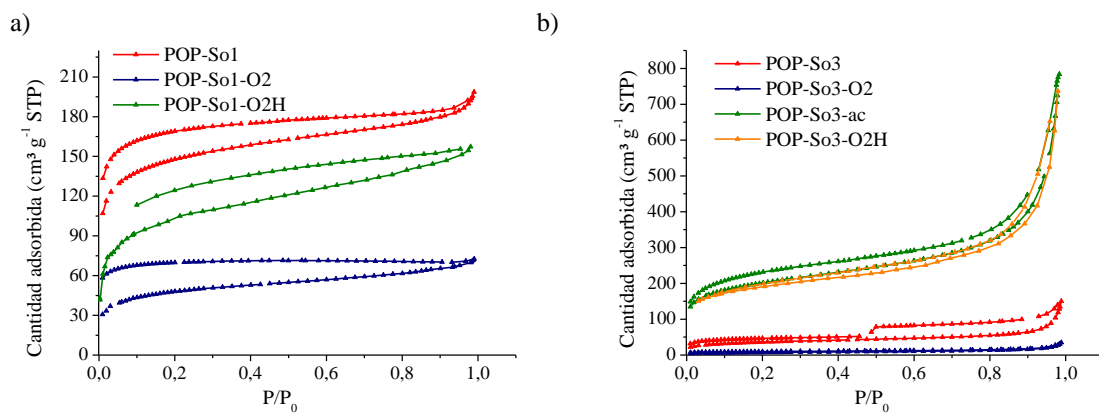


Figura A.13. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno: a) POPs-So1; b) POPs-So3.

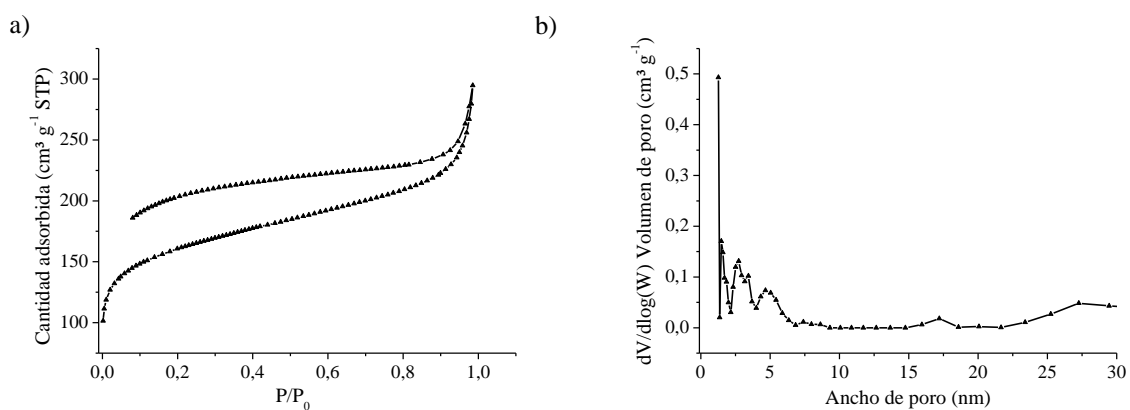
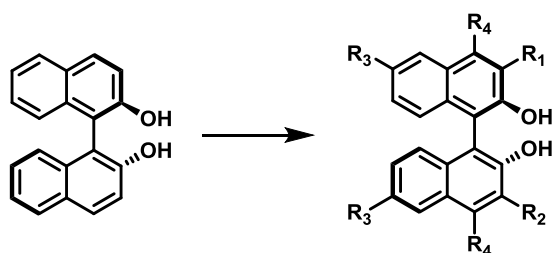


Figura A.14. POP-So2-FIM-2F después de la reacción aza-Henry: a) Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno; b) Distribución de poro por el método N₂-DFT.

Capítulo 4: Catalizadores quirales solubles e inmovilizados sobre POPs basados en BINOLES. Aplicaciones en catálisis asimétrica

Preparación de BINOLES

Síntesis general de BINOLES

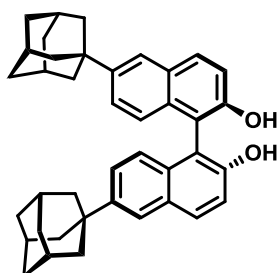


2Ad-BINOL: $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=Ad$
3Ad-BINOL: $R_2=R_4=H$; $R_1=R_3=Ad$
2tBu-BINOL: $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=tBu$
2Ad-2tBu-BINOL: $R_1=R_2=Ad$; $R_3=tBu$; $R_4=H$

Esquema A.11. Síntesis general de BINOLES.

Se enfría a 0 °C una mezcla de (*R*)-BINOL (2 g, 7 mmol, 1 eq.) y 1-adamantanol (2 eq. y 3 eq. respectivamente) en DCE (50 mL). Se añade gota a gota sobre el medio de reacción H₂SO₄ (1,4 mL, 28 mmol, 4 eq.) y se deja agitando a temperatura ambiente durante 72 horas. La reacción se monitoriza por TLC utilizando Hep/AcOEt (4:1) como eluyente. Para parar y neutralizar la reacción se añade una disolución de NaOH (5%). La fase acuosa se extrae con DCM (3 x 20 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se lava con H₂O (3 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice y una mezcla de Hep/AcOEt en las proporciones que corresponda como eluyente.

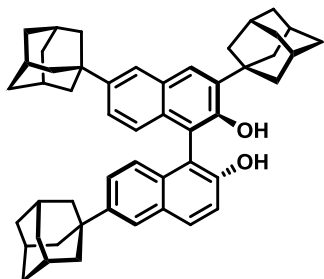
(*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (2Ad-BINOL): **Rto.:** 95%; **pf:** 265–267



°C. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,94 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,78 (d, J = 1,9 Hz, 2H), 7,39 – 7,29 (m, 4H), 7,11 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 5,00 (br, 2H), 2,17 – 2,06 (m, 6H), 2,01 – 1,93 (m, 12H), 1,87 – 1,71 (m, 12H). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 152,3, 147,0, 131,7, 131,4, 129,6, 125,7, 124,2, 123,5, 117,6, 110,8, 43,2, 36,9, 36,2, 29,0. **HRMS (ESI) calculado para**

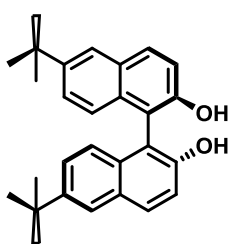
$C_{40}H_{42}O_2$: 554,3201, **encontrado**: 554,3185. **FTIR v (KBr, cm^{-1})**: 3533, 3065, 2902, 2847, 1596, 1504, 1473, 1449, 1354, 1315, 1220, 1151, 977, 940, 881, 813, 685, 564, 502. $[\alpha]_D^{25} = -87,77$ (c 0,1, THF).

(R)-3,6,6'-tri(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (3Ad-BINOL): **Rto.:** 96%; **pf:** 384–386



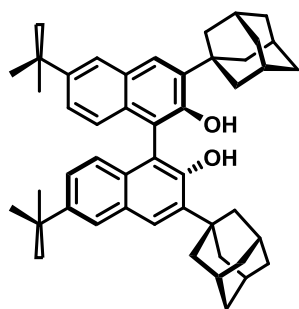
1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,95 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,77 (s, 2H), 7,44 – 7,29 (m, 3H), 7,12 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,02 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 5,25 (s, 2H), 2,39 – 2,23 (m, 7H), 2,21 – 2,07 (m, 10H), 2,05 – 1,93 (m, 11H), 1,90 – 1,69 (m, 17H). ^{13}C RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 152,6, 152,3, 147,0, 146,8, 138,6, 131,8, 131,5, 130,0, 129,7, 129,7, 129,3, 127,8, 125,7, 124,9, 124,1, 123,5, 123,5, 117,5, 111,4, 111,0, 43,3, 43,2, 40,8, 37,7, 37,2, 37,0, 36,9, 36,2, 29,2, 29,1, 29,1. **EI-MS: m/z (%)**: 688,6 (100) $[M^+]$. **FTIR v (KBr, cm^{-1})**: 3524, 2903, 2847, 1596, 1503, 1450, 1354, 1315, 1215, 1173, 1133, 1102, 977, 899, 882, 812. $[\alpha]_D^{25} = +22,42$ (c 0,1, THF).

Síntesis de (R)-6,6'-di(terc-butil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (2tBu-BINOL)



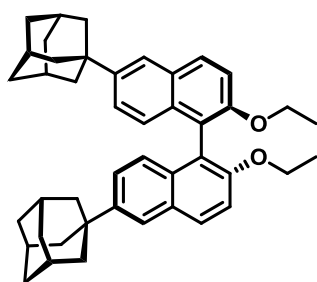
Una disolución de (R)-BINOL (5 g, 17,5 mmol, 1 eq.) y cloruro de *terc*-butilo (13 g, 140 mmol, 7,9 eq.) en DCM seco se enfría a -78 °C. A continuación, se añade sobre el medio de reacción poco a poco $AlCl_3$ anhidro (3,7 g, 28 mmol, 1,6 eq.) y se deja agitando toda la noche. Se monitoriza el transcurso de la reacción mediante TLC utilizando Hep/AcOEt (5:1) como eluyente. Se añade de nuevo $AlCl_3$ anhidro (370 mg). Se deja que alcance temperatura ambiente y se añade una disolución diluida de HCl y H_2O . Se separan ambas fases en un embudo de extracción y la fase orgánica se lava con una disolución de $NaHCO_3$ saturado, H_2O y una disolución saturada de NaCl. Se seca con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida para obtener un sólido blanco. **Rto.:** 95%; **pf:** 119–120 °C. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,94 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,82 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 7,41 (dd, $J = 9,0, 2,0$ Hz, 2H), 7,35 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,14 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 4,99 (br, 2H), 1,39 (s, 18H). ^{13}C RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 152,4, 146,8, 131,5, 131,4, 129,4, 126,4, 124,1, 123,6, 117,6, 110,8, 34,7, 31,3. **EI-MS: m/z (%)**: 398 (100) $[M^+]$. **FTIR v (KBr, cm^{-1})**: 3534, 3065, 2961, 2903, 2868, 1624, 1597, 1504, 1472, 1384, 1363, 1312, 1284, 1261, 1220, 1177, 1155, 943, 885, 826, 812, 748, 689, 562. $[\alpha]_D^{25} = -59,71$ (c 0,1, THF).

Síntesis de (*R*)-6,6'-di(*tert*-butil)-3,3'-di(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (2Ad-2tBu-BINOL)



Se disuelven en DCE (16 mL) una mezcla de (*R*)-6,6'-di(*tert*-butil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (1 g, 2,5 mmol, 1 eq.) y adamantanol (955 mg, 6,3 mmol, 2,5 eq.). La mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se añade gota a gota H₂SO₄ (401 μL, 7,5 mmol, 3 eq.). Se deja que alcance temperatura ambiente durante 72 horas. La mezcla de reacción se neutraliza con una disolución de hidróxido de sodio (5%). La fase acuosa se extrae con DCM (3 x 10 mL). Las fases orgánicas se lavan con H₂O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente para obtener un sólido amarillo. **Rto.:** 25%; **pf:** 375–378 °C. **¹H RMN (400 MHz, Benceno) δ (ppm):** 8,22 – 7,72 (m, 8H), 5,18 – 5,00 (m, 2H), 2,18 – 2,09 (m, 6H), 1,89 – 1,82 (m, 15H), 1,78 – 1,70 (m, 9H), 1,33 (s, 18H). **¹³C RMN (101 MHz, Benceno) δ (ppm):** 152,8, 146,6, 138,8, 138,6, 130,9, 129,9, 125,9, 124,1, 124,0, 112,1, 112,1, 45,7, 41,0, 39,1, 38,0, 37,9, 37,9, 37,5, 36,4, 34,6, 31,5, 31,4, 29,6, 28,7. **HRMS (ESI) calculado para C₄₈H₅₈O₂:** 666,4453, **encontrado:** 666,4437. **FTIR v (KBr, cm⁻¹):** 3503, 3066, 2961, 2904, 2848, 2655, 1715, 1598, 1501, 1453, 1438, 1389, 1362, 1316, 1263, 1214, 1177, 1135, 1102, 1057, 952, 901, 823, 632. **[α]_D²⁵ = + 108,09 (c 0,1, THF).**

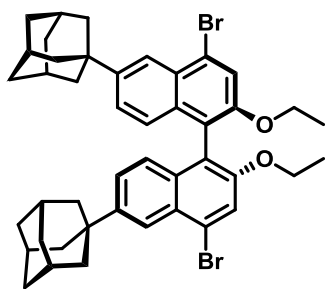
Síntesis de (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (4.1)



Se disuelve (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (2,7 g, 4,8 mmol, 1 eq.) en acetona (60 mL) y se añade a continuación K₂CO₃ (2,7 g, 19,3 mmol, 4 eq.) y EtI (970 μL, 12,1 mmol, 2,5 eq.). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 72 horas. Tras dejar que alcance temperatura ambiente, se añade H₂O y se extrae con AcOEt (3 x 20 mL). Las fases orgánicas se juntan y se lavan con H₂O (3 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). Se seca con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente para dar lugar a un sólido amarillo. **Rto.:** (99%); **pf:** 132–134 °C. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7,89 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,72 (s, 2H), 7,38 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,28 (dd, J = 9,0, 2,1 Hz, 2H), 7,10 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 4,02 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 2,14 – 2,09 (m, 6H), 2,04 – 1,93 (m, 12H), 1,89 – 1,72 (m, 12H), 1,06 (t, J = 7,0 Hz, 6H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ**

(ppm): 154,0, 146,2, 132,6, 129,4, 129,0, 125,4, 124,4, 122,7, 120,8, 116,0, 65,4, 43,2, 37,0, 36,1, 29,1, 15,1. **HRMS (ESI) calculado para $C_{44}H_{50}O_2$: 610,3800, encontrado: 610,3811. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3436, 2975, 2902, 2847, 1704, 1593, 1471, 1449, 1340, 1314, 1278, 1234, 1178, 1140, 1114, 1099, 1054, 979, 944, 897, 809, 699. $[\alpha]_D^{25} = -42,05$ (c 0,1, THF).**

Síntesis de (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-dibromo-1,1'-binaftilo (4.2)

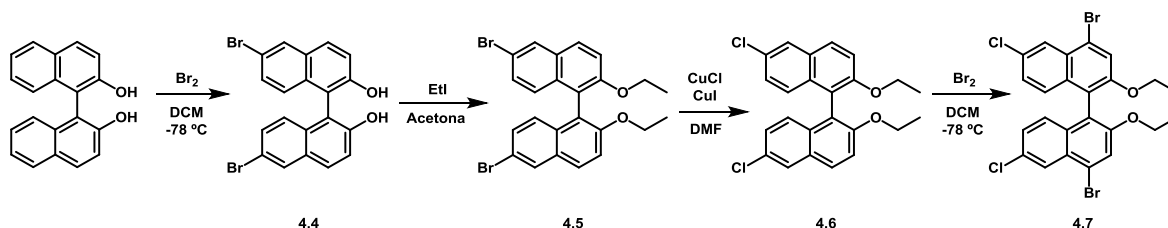


La reacción se lleva a cabo en ausencia de luz. (*R*)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (600 mg, 1 mmol, 1 eq.) se disuelve en DCM (24 mL) y se enfría a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otra parte, se prepara una disolución de bromo (135 μL , 2,4 mmol, 2,4 eq.) en DCM (1,5 mL), se adiciona gota a gota sobre el medio de reacción y se deja agitando durante 6 horas. Se monitoriza por TLC utilizando heptano/AcOEt (10:1) como eluyente. Se elimina el exceso de bromo añadiendo una disolución de bisulfito sódico (10 mL, 20% p/v). Se vierte el contenido del matraz a un embudo de extracción y se lava con H_2O (2 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el sólido amarillo deseado. **Rto.:** (99%); **pf:** 307–308 $^{\circ}\text{C}$. **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 8,09 (s, 2H), 7,69 (s, 2H), 7,32 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,06 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,02 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H), 2,18 – 2,08 (m, 6H), 2,04 – 1,95 (m, 12H), 1,86 – 1,74 (m, 12H), 1,07 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H). **^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 153,6, 148,0, 133,1, 127,7, 125,7, 125,4, 123,6, 122,2, 120,0, 119,9, 65,6, 43,1, 36,9, 36,5, 29,0, 15,0. **HRMS (ESI) calculado para $C_{44}H_{48}Br_2O_2$: 766,2008, encontrado: 766,2021. FTIR ν (KBr, cm^{-1}): 3435, 2977, 2902, 2847, 1583, 1491, 1446, 1367, 1311, 1227, 1112, 1053, 981, 950, 878, 839, 807. $[\alpha]_D^{25} = +3,17$ (c 0,1, THF).**

Preparación de precursores

Halogenados

Síntesis de precursores para obtener POP-Su-2Cl-BINOL



Esquema A.12. Síntesis de derivados halogenados de BINOL.

6,6'-dibromo-(1,1'-binaftil)-2,2'-diol (4.4)

Se disuelve (1,1'-binaftil)-2,2'-diol (5 g, 17,5 mmol, 1 eq.) en DCM (100 mL) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alcanzada esa temperatura se adiciona Br_2 (2,4 mL en 20 mL de DCM, 2,7 eq.) durante 30 minutos y se deja en esas condiciones 2 horas y otras 2 horas a temperatura ambiente. Se monitoriza la reacción mediante TLC en Hep /AcOEt (4:1). Una vez terminada, se añaden 100 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y se extrae con DCM. Se lava la fase orgánica con H_2O y con una disolución saturada de NaCl. Se seca con MgSO_4 anhidro, se filtra y se elimina el disolvente. **Rto.:** (57%). $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,04 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 7,86 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,41 – 7,32 (m, 4H), 6,95 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H).

6,6'-dibromo-2,2'-diethoxy-1,1'-binaftil (4.5)

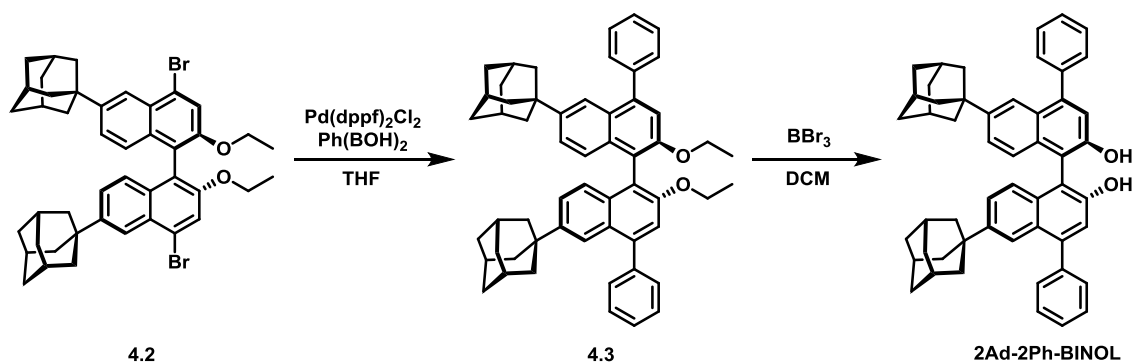
Se disuelve 6,6'-dibromo-(1,1'-binaftil)-2,2'-diol (4,4 g, 10 mmol, 1 eq.) en acetona (50 mL), se añade K_2CO_3 (5,5 mg, 40 mmol, 4 eq.) y se calienta a reflujo. A continuación, se añade EtI (2 mL, 25 mmol, 2,5 eq.) y se deja toda la noche. Se confirma que la reacción ha terminado por TLC en Hep/AcOEt (4:1). Se filtra a través de Celita® y se elimina el disolvente de las aguas de filtrado a presión reducida. **Rto.:** (90%). $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,01 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 7,84 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,42 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,26 (dd, $J = 9,0, 2,0$ Hz, 2H), 6,96 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 4,03 (dd, $J = 7,0, 1,7$ Hz, 4H), 1,07 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

6,6'-dicloro-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (4.6)

Se disuelve 6,6'-dibromo-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (5,3 g, 10,6 mmol, 1 eq.) en DMF seca (140 mL) y se añade CuCl (8,4 g, 84,8 mmol, 8 eq.) y CuI (4 g, 21 mmol, 2 eq.) bajo atmósfera inerte y en ausencia de luz. Se calienta a reflujo toda la noche y se comprueba el transcurso de la reacción por TLC en Hep/AcOEt (4:1). El crudo de reacción se filtra a través de Celita® y se extrae con AcOEt. La fase orgánica se lava con HCl 2M y varias veces con H₂O y se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. **Rto.:** (70%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,00 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 7,85 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,26 (dd, J = 9,0, 2,1 Hz, 1H), 6,95 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 4,03 (qd, J = 7,0, 1,7 Hz, 2H), 1,06 (d, J = 7,0 Hz, 3H).

4,4'-dibromo-6,6'-dicloro-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (4.7)

Se disuelve 6,6'-dicloro-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftilo (3 g, 7,3 mmol, 1 eq.) en DCM (100 mL) a -78 °C. Alcanzada esa temperatura se adiciona Br₂ (5,6 mL en 40 mL de DCM, 15 eq.) durante 30 minutos y se deja en esas condiciones 2 horas y otras 2 horas a temperatura ambiente. Se monitoriza la reacción mediante TLC en Hep /AcOEt (4:1). Una vez terminada, se añaden 150 mL de Na₂S₂O₃ y se extrae con DCM. Se lava la fase orgánica con H₂O y con una disolución saturada de NaCl. Se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente. Se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice. **Rto.:** (40%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,23 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 7,73 (s, 2H), 7,19 (dd, J = 9,0, 2,1 Hz, 2H), 7,02 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 4,04 (qd, J = 7,0, 1,2 Hz, 5H), 1,09 (t, J = 7,0 Hz, 6H).

Modelos solubles por acoplamiento carbono-carbono vía Suzuki-Miyaura

Esquema A.13. Síntesis de modelos solubles.

(R)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-difenil-1,1'-binaftilo (4.3)

Se trata de una reacción de tipo Suzuki activada por microondas. Se mezclan en un tubo de microondas (R)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-dibromo-1,1'-binaftilo (153,7 mg, 0,2 mmol, 1 eq.), ácido fenilborónico (53,6 mg, 0,4 mmol, 2,2 eq.), una disolución de K₂CO₃ (2M, 1,6 mL, 4,2 eq.) y THF seco (3,2 mL). Se borbotea directamente la disolución con una corriente de Ar durante 15 minutos. Pasado este tiempo se añade Pd(dppf)₂Cl₂ (4,4 mg, 6 μmol, 3%) como catalizador. La síntesis por microondas tiene lugar en dos pasos: i) 12 bar, 75 W; ii) 145 °C, 15 min, 75 W. Para eliminar el catalizador, el crudo de reacción se pasa a través de una placa filtrante con Celita® y las aguas de filtrado se extraen con H₂O y AcOEt (3 x 10 mL). El conjunto de fases orgánicas se lavan con H₂O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de Hep/AcOEt (40:1). **Rto.:** (75%); **pf:** 211–212 °C. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7,74 (s, 2H), 7,61 (d, J = 7,4 Hz, 4H), 7,48 (t, J = 7,4 Hz, 4H), 7,39 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 7,23 (d, J = 8,5 Hz, 3H), 7,17 (d, J = 8,5 Hz, 3H), 4,00 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 2,01 – 1,91 (m, 6H), 1,89 – 1,72 (m, 12H), 1,71 – 1,56 (m, 12H), 1,03 (t, J = 7,0 Hz, 6H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 153,49, 146,28, 141,48, 141,36, 133,18, 130,39, 128,40, 127,46, 127,34, 125,98, 124,36, 120,87, 120,29, 117,32, 65,44, 43,09, 36,98, 36,38, 29,08, 15,26. **HRMS (ESI) calculado para C₅₆H₅₈O₂:** 762,4453, encontrado: 762,4437. **FTIR ν (KBr, cm⁻¹):** 3433, 3058, 2976, 2902, 2847, 1586, 1493, 1449, 1372, 1330, 1197, 1151, 1102, 1054, 980, 953, 889, 861, 829, 808, 771, 757, 703, 566. **[α]_D²⁵ = +18,41 (c 0,1, THF).**

(R)-6,6'-di(1-adamantil)-4,4'-difenil-1,1'-binaftilo-2,2'-diol (2Ad-2Ph-BINOL)

Una disolución de (R)-6,6'-di(1-adamantil)-2,2'-dietoxi-4,4'-difenil-1,1'-binaftilo (109 mg, 0,1 mmol, 1 eq.) en DCM seco (10 mL), se enfría a -78 °C. A continuación se añade gota a gota una disolución de BBr₃ en DCM (1,3 mL, 1 M, 8,8 eq.) y se deja agitando en las mismas condiciones durante 2 horas. Se deja que alcance temperatura ambiente y se deja toda la noche. El contenido del matraz se vierte sobre una mezcla de H₂O/hielo para para la reacción y se neutraliza con NaHCO₃. La fase acuosa obtenida se extrae con DCM (3 x 10 mL) y el conjunto de fases orgánicas, se juntan y se lavan con H₂O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se seca con Na₂SO₄ anhidro y el

disolvente se elimina a presión reducida para obtener un sólido marrón. **Rto.:** (90%); **pf:** 239–241 °C. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7,80 (s, 2H), 7,56 (d, J = 7,2 Hz, 4H), 7,49 (t, J = 7,5 Hz, 4H), 7,41 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,35 (d, J = 8,9 Hz, 3H), 7,23 (d, J = 8,9 Hz, 3H), 5,02 (s, 2H), 2,01 – 1,92 (m, 6H), 1,84 – 1,73 (m, 12H), 1,73 – 1,57 (m, 12H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 151,8, 147,0, 143,8, 140,4, 132,3, 130,1, 128,5, 127,8, 127,7, 125,6, 124,6, 121,8, 118,7, 110,5, 43,1, 36,8, 36,4, 29,0. **HRMS (ESI) calculado para C₅₂H₅₀O₂:** 706,3823, **encontrado:** 706,3811. **FTIR v (KBr, cm⁻¹):** 3533, 3057, 2902, 2847, 1590, 1495, 1449, 1382, 1331, 1316, 1246, 1149, 1103, 980, 950, 878, 808, 770, 703, 601, 570. **[α]_D²⁵ = -8,01 (c 0,1, THF).**

Actividad catalítica

Método general de adición de dietilcinc a benzaldehído catalizado por POP-Su-2Ad-BINOL

En una caja seca, se suspendió **POP-Su-2Ad-BINOL** (20,7 mg, 24 μmol, 1 eq.) en tolueno seco (1 mL) y se añadió Ti(OⁱPr)₄ (72 μL, 243 μmol, 10,1 eq.) y la mezcla se agitó durante 1 hora. Luego, se añadió ZnEt₂ (531 μL, 1M en DCM, 22,1 eq.) durante 15 minutos. Finalmente, se incorporó benzaldehído (18 μL, 177 μmol, 7,4 eq.) al medio de reacción. Se usó dodecano (20,4 μL, 90 μmol, 3,7 eq.) como referencia interna. Después de 3 horas se añadió H₂O y se analizó la conversión y la enantioselectividad por cromatografía de gases (100 °C 5 min; 2 °C/min hasta 130 °C); t₁ (*R*) = 21,3 min; t₂ (*S*) = 21,9 min. La mezcla se filtró a vacío y el sólido se lavó con tolueno y se secó para reutilizarse durante varios ciclos. El mejor procedimiento para su reciclado es lavar y centrifugar: 1 x HCl (1N), 1 x H₂O, 1 x MeOH, 1 x THF y 1 x Acetona.

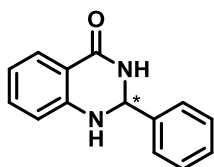
Método general de la ciclación de antranilamida con benzaldehídos catalizada por BINOLES-P

La antranilamida (1 eq.) y el catalizador (10%) se disolvieron en CHCl₃ (0,25 mL) en atmósfera inerte, luego se añadieron tamices moleculares de 3 Å (15 mg) y el correspondiente benzaldehído (1,1 eq.). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a -20 °C. El disolvente se eliminó a presión reducida y la enantioselectividad se analizó por HPLC (hexano/2-propanol (95:5), 0,8 mL min⁻¹, 250 nm). La conversión se determinó por ¹H RMN.

Producto de partida y productos finales

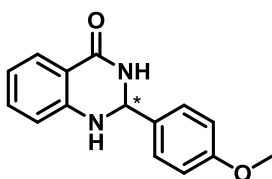
Antranilamida: reactivo comercial

2-fenil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona (4.8a): ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ



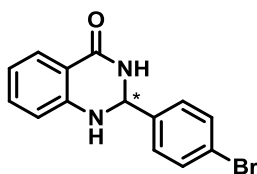
(ppm): 8,29 (s, 1H), 7,60 (dd, $J = 7,7, 1,6$ Hz, 1H), 7,52 – 7,46 (m, 2H), 7,42 – 7,33 (m, 3H), 7,27 – 7,18 (m, 1H), 7,11 (s, 1H), 6,77 – 6,63 (m, 2H), 5,78 – 5,71 (m, 1H). HPLC (min): $t_1 = 15,8$; $t_2 = 17,8$.

2-(4-metoxifenil)-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona (4.8b): HPLC (min): $t_1 = 20,4$; $t_2 =$



26,3.

2-(4-bromofenil)-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona (4.8c): HPLC (min): $t_1 = 15,6$; $t_2 =$



23,6.

Método general de transferencia de hidrógeno de *N*-heterociclos catalizada por BINOLES-P

2-fenilquinolina

Se disolvieron 2-fenilquinolina (10 mg, 0,05 mmol, 1 eq.), Éster de Hantzsch (30 mg, 0,11 mmol, 2,4 eq.) y catalizador (1%) en THF seco (2 mL) en atmósfera inerte. La reacción se controló por CG (100 °C 5 min; 2 °C/min hasta 130 °C) usando dodecano (2 μL) como patrón interno. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de Hep/AcOEt (99:1) como eluyente. La enantioselectividad se analizó por HPLC usando una columna Chiracel-OD (hexano/2-propanol (95:5), 0,6 mL min $^{-1}$, 240 nm).

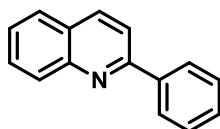
2-fenilbenzoxazinas y 2-fenilbenzotiazinas

Una solución del sustrato (1 eq.), Éster de Hantzsch (1,25 eq.) y el catalizador correspondiente (5%) en CHCl_3 (2 mL) se agitó durante toda la noche. La reacción se controló por TLC. La conversión se calculó por ^1H RMN y el rendimiento por separación

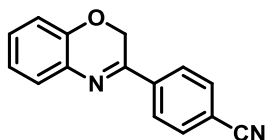
usando cromatografía en columna de gel de sílice en una mezcla de Hep/AcOEt (5:1) como eluyente. La enantioselectividad se analizó por HPLC usando una columna Chiracel-OD (hexano/2-propanol (70:30), 0,6 mL min⁻¹, 250 nm).

Productos de partida, productos finales y subproducto

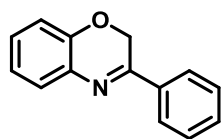
2-fenilquinolina (4.10a): reactivo comercial



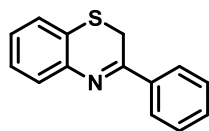
4-(2H-benzo[b][1,4]oxazin-3-il)benzoniitrilo (4.10b)



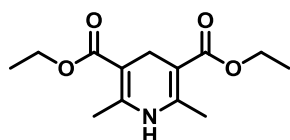
Una suspensión de 2-aminofenol (109 mg, 1 mmol, 1 eq.), K₂CO₃ (787 mg, 5,7 mmol, 5,7 eq.) y tetra-n-butilamonio hidrogenosulfato (1,7 mg, 5 μmol, 5%) en H₂O (4 mL) y DCM (4,5 mL), se deja agitando a temperatura ambiente durante unos minutos. Se prepara una disolución de 4- (2-bromoacetil) benzoniitrilo (224 mg, 1 mmol, 1 eq.) en DCM (2 mL). La disolución preparada se adiciona gota a gota sobre el contenido del matraz y se deja en las mismas condiciones toda la noche. Se confirma que la reacción ha evolucionado favorablemente haciendo una TLC en Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. Se separan ambas fases en un embudo de extracción y la fase acuosa obtenida se extrae con CHCl₃ (3 x 10 mL). Se juntan las fases orgánicas y se lavan con H₂O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se evapora el disolvente. El crudo obtenido se recristaliza de EtOH para dar el sólido deseado. **Rto.:** 45%. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 8.09 – 7.97 (m, 2H), 7.82 – 7.72 (m, 2H), 7.49 – 7.39 (m, 1H), 7.23 – 7.16 (m, 1H), 7.10 – 7.00 (m, 1H), 6.98 – 6.88 (m, 1H), 5.06 (s, 2H). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 156.47, 146.33, 139.37, 133.59, 132.64, 129.87, 128.41, 127.07, 122.79, 118.47, 115.87, 114.43, 62.70. **EI-MS: m/z (%):** 234 (100) [M⁺]. **FTIR ν (KBr, cm⁻¹):** 3429, 3063, 2850, 2230, 1609, 1477, 1413, 1271, 1210, 1114, 1065, 1008, 885, 854, 833, 761, 564.

3-fenil-2H-benzo[b][1,4]oxazina (4.10c)

Una suspensión de 2-aminofenol (109 mg, 1 mmol, 1 eq.), K_2CO_3 (787 mg, 5,7 mmol, 5,7 eq.) y tetra-n-butilamonio hidrogenosulfato (1,7 mg, 5 μ mol, 5%) en H_2O (4 mL) y DCM (4,5 mL), se deja agitando a temperatura ambiente durante unos minutos. Se prepara una disolución de 2-bromo-1-feniletan-1-ona (199 mg, 1 mmol, 1 eq.) en DCM (2 mL). La disolución preparada se adiciona gota a gota sobre el contenido del matraz y se deja en las mismas condiciones toda la noche. Se confirma que la reacción ha evolucionado favorablemente haciendo una TLC en Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. Se separan ambas fases en un embudo de extracción y la fase acuosa obtenida se extrae con $CHCl_3$ (3 x 10 mL). Se juntan las fases orgánicas y se lavan con H_2O (3 x 10 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 10 mL). Se deja secar con Na_2SO_4 anhidro y se evapora el disolvente. El crudo obtenido se recristaliza de EtOH para dar el sólido deseado. **Rto.:** 42%. **1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 7,98 – 7,86 (m, 2H), 7,56 – 7,37 (m, 4H), 7,22 – 7,10 (m, 1H), 7,08 – 6,98 (m, 1H), 6,97 – 6,88 (m, 1H), 5,08 (s, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 209 (100) [M^+].

3-fenil-2H-benzo[b][1,4]tiazina (4.10d)

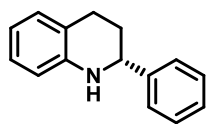
Una suspensión de 2-aminobencenotiol (107 μ L, 1 mmol, 1 eq.), 2-bromo-1-feniletan-1-ona (199 mg, 1 mmol, 1 eq.) e $KHSO_4$ (13,6 mg, 0,1 mmol, 0,1 eq.) en ACN (5 mL) se calienta a reflujo durante 3 horas. Se monitoriza la reacción por TLC usando Hep/AcOEt (3:1) como eluyente. Se deja que la masa de reacción alcance temperatura ambiente. Se filtra a vacío y se deja secar para obtener un sólido naranja. **Rto.:** 96%. **1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 8,81 (s, 1H), 8,53 – 8,36 (m, 2H), 7,88 – 7,76 (m, 1H), 7,74 – 7,63 (m, 2H), 7,51 – 7,35 (m, 3H), 4,09 (s, 2H). **EI-MS: m/z (%):** 225 (100) [M^+].

1,4-dihidro-2,6-dimetil-3,5-piridindicarboxilato de dietilo (Éster de Hantzsch) (4.11)

Una mezcla de AcOEt (10,4 mL, 80 mmol, 4 eq.), formaldehído (37%, 1,5 mL, 20 mmol, 1 eq.) y acetato amónico (3 g, 40 mmol, 2 eq.) en H_2O (40 mL) se calienta a 86 °C durante 3 horas. Se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y se filtra a vacío. Se lava con H_2O y acetona fría para obtener un sólido a amarillo. Se recristaliza de EtOH. **Rto.:** 60%. **1H RMN (300**

MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5,24 (s, 1H), 4,16 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H), 3,26 (s, 2H), 2,18 (s, 6H), 1,27 (d, $J = 7,1$ Hz, 6H).

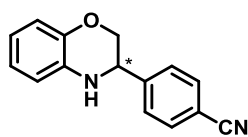
(R)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (5.12a): ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):



7,44 – 7,28 (m, 5H), 7,04 – 6,97 (m, 2H), 6,66 (td, $J = 7,4, 1,2$ Hz, 1H), 6,57 – 6,51 (m, 1H), 4,45 (dd, $J = 9,3, 3,4$ Hz, 1H), 3,01 – 2,84 (m, 1H), 2,74 (dt, $J = 16,4, 4,8$ Hz, 1H), 2,19 – 2,06 (m, 1H), 2,06 – 1,92 (m, 1H).

EI-MS: m/z (%): 209 (100) [M⁺]. **CG (min): $t = 38,1$.** **HPLC (min): t_1 (S) = 16,5; t_2 (R) = 22,5.**

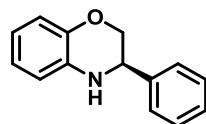
4-(3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-3-il)benzotrilo (5.12b): ¹H RMN (400 MHz,



CDCl₃) δ (ppm): 7,67 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,53 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,89 – 6,80 (m, 2H), 6,78 – 6,67 (m, 2H), 4,60 (dd, $J = 7,8, 3,0$ Hz, 1H), 4,28 (dd, $J = 10,9, 3,0$ Hz, 1H), 4,00 (dd, $J = 11,0, 7,8$ Hz, 1H).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 144,9, 143,6, 133,1, 132,7, 128,0, 122,0, 119,5, 118,6, 116,9, 115,6, 112,3, 70,3, 54,1, 29,8. **EI-MS: m/z (%):** 236 (100) [M⁺]. **HPLC (min): $t_1 = 18,9; t_2 = 30,6$.**

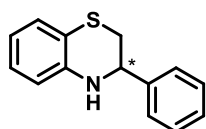
(R)-3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]oxazina (4.12c): ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ



(ppm): 7,45 – 7,33 (m, 5H), 6,90 – 6,77 (m, 2H), 6,76 – 6,65 (m, 2H), 4,52 (dd, $J = 8,6, 3,0$ Hz, 1H), 4,30 (dd, $J = 10,6, 3,0$ Hz, 1H), 4,01 (dd, $J = 10,6, 8,6$ Hz, 1H). **EI-MS: m/z (%):** 211 (100) [M⁺]. **HPLC (min): t_1**

(R) = 10,6; t_2 (S) = 13,6.

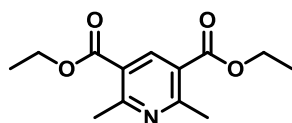
3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]tiazina (4.12d): ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ



(ppm): 7,45 – 7,29 (m, 5H), 7,07 (dd, $J = 7,5, 1,5$ Hz, 1H), 6,94 (td, $J = 8,0, 7,5, 1,5$ Hz, 1H), 6,68 (td, $J = 7,5, 1,3$ Hz, 1H), 6,53 (dd, $J = 8,0, 1,3$ Hz, 1H), 4,68 (dd, $J = 8,9, 2,8$ Hz, 1H), 3,18 (dd, $J = 12,5, 8,9$ Hz, 1H),

3,01 (dd, $J = 12,5, 2,8$ Hz, 1H). **EI-MS: m/z (%):** 227 (100) [M⁺]. **HPLC (min): $t_1 = 12,3; t_2 = 13,0$.**

2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarboxilato de dietilo (Éster de Hantzsch oxidado) (4.13): ¹H

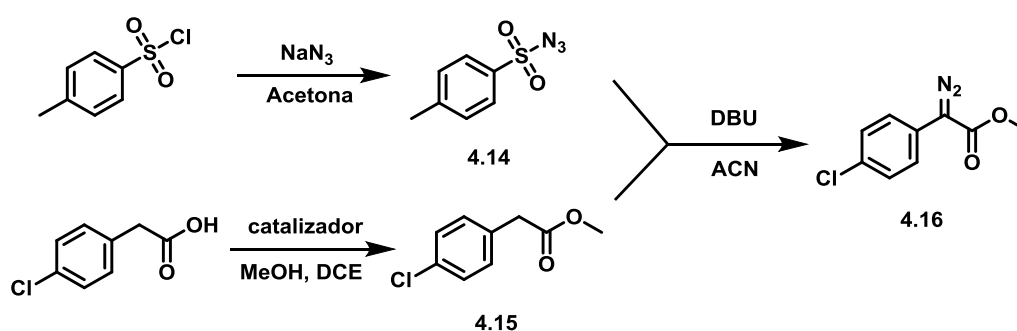


RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,67 (s, 1H), 4,39 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 2,85 (s, 6H), 1,41 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

Método general de ciclopropanación de estireno catalizado por BINOLES-Rh

Se añadió lentamente bajo atmósfera inerte una solución de 2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato de metilo (30 mg, 0,14 mmol, 1,5 eq.) en tolueno seco (200 μ L) sobre una solución de estireno (10 mg, 0,1 mmol, 1 eq.) y el correspondiente complejo de dirodio (1%) en tolueno seco (1 mL). El proceso se controló por CG (50 $^{\circ}$ C 10 min; 5 $^{\circ}$ C / min hasta 170 $^{\circ}$ C) usando hexadecano (4 μ L) como patrón interno ($t_{\text{estireno}} = 4,8$ min; $t_{\text{hexadecano}} = 27,5$ min). La enantioselectividad se analizó por HPLC (hexano/2-propanol (99:1); 0,5 mL min⁻¹, 230 nm). La conversión se calculó por CG-MS.

Producto de partida y producto final



Esquema A.14. Síntesis de 2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato de metilo.

4-metilbencenosulfonilazida (4.14)

Cloruro de 4-metilbencenosulfonilo (3,8 g, 20 mmol, 1 eq.) se disuelve completamente en acetona (10 mL). En un matraz se pesa NaN₃ (1,4 g, 22 mmol, 1,1 eq.) y se adiciona H₂O (6 mL) y acetona (10 mL). A continuación se añade la disolución de cloruro de 4-metilbencenosulfonilo preparada previamente sobre el matraz y se deja agitando a temperatura ambiente durante 4 horas. Se elimina la acetona a presión reducida (la temperatura del baño no debe superar los 30 $^{\circ}$ C) y la fase acuosa resultante se extrae con DCM (3 x 20 mL). Se juntan las fases orgánicas y se lavan con H₂O (3 x 20 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 20 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente para obtener como producto final un aceite incoloro. **Rto.:** 89%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,85 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,41 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,48 (s, 3H).

2-(4-clorofenil) acetato de metilo (4.15)

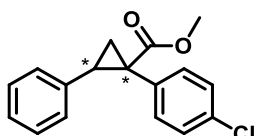
Se disuelve ácido 2-(4-clorofenil)acético (1 g, 5,9 mmol, 1 eq.) en MeOH (2 mL, 49,5 mmol, 8,4 eq.) a temperatura ambiente. A continuación se añade DCE (10 mL) y un

catalizador heterogéneo (300 mg) y se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante toda la noche. Se comprueba por TLC utilizando una mezcla de Hep/AcOEt (2:1) como eluyente que ha terminado la reacción. Se deja que alcance temperatura ambiente y se filtra por gravedad para separar el catalizador. Se elimina el disolvente a presión reducida y se obtiene un aceite amarillento. **Rto.:** 84%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm): 7,74 – 7,43 (m, 4H), 4,02 (s, 3H), 3,93 (s, 2H).

2-(4-clorofenil)-2-diazoacetato de metilo (4.16)

Se deja agitando y a temperatura ambiente durante toda la noche una mezcla de 2-(4-clorofenil) acetato de metilo (900 mg, 4,8 mmol, 1,0 eq.), 4-metilbencenosulfonil azida (1,4 g, 7,3 mmol, 1,5 eq.) y DBU (1,1 mL, 7,3 mmol, 1,5 eq.) en ACN seco (8 mL). Se comprueba que la reacción ha terminado mediante TLC utilizando una mezcla de Hep/AcOEt (2:1) como eluyente. Se añade sobre el matraz una disolución de cloruro de amonio 2 M (5 mL) y se deja agitando unos minutos. La masa de reacción se extrae con DCM (3x15 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se lavan con una disolución saturada de NaCl (3 x 15 mL). Se deja secar con Na₂SO₄ anhidro. Se evapora el disolvente y se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando una mezcla de Hep/AcOEt (4:1) como eluyente. Se obtiene un sólido puro de color naranja. **Rto.:** 71%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,48 – 7,30 (m, 4H), 3,87 (s, 3H).

1-(4-clorofenil)-2-fenilciclopropano-1-carboxilato de metilo (4.17): $^1\text{H RMN}$ (300 MHz,



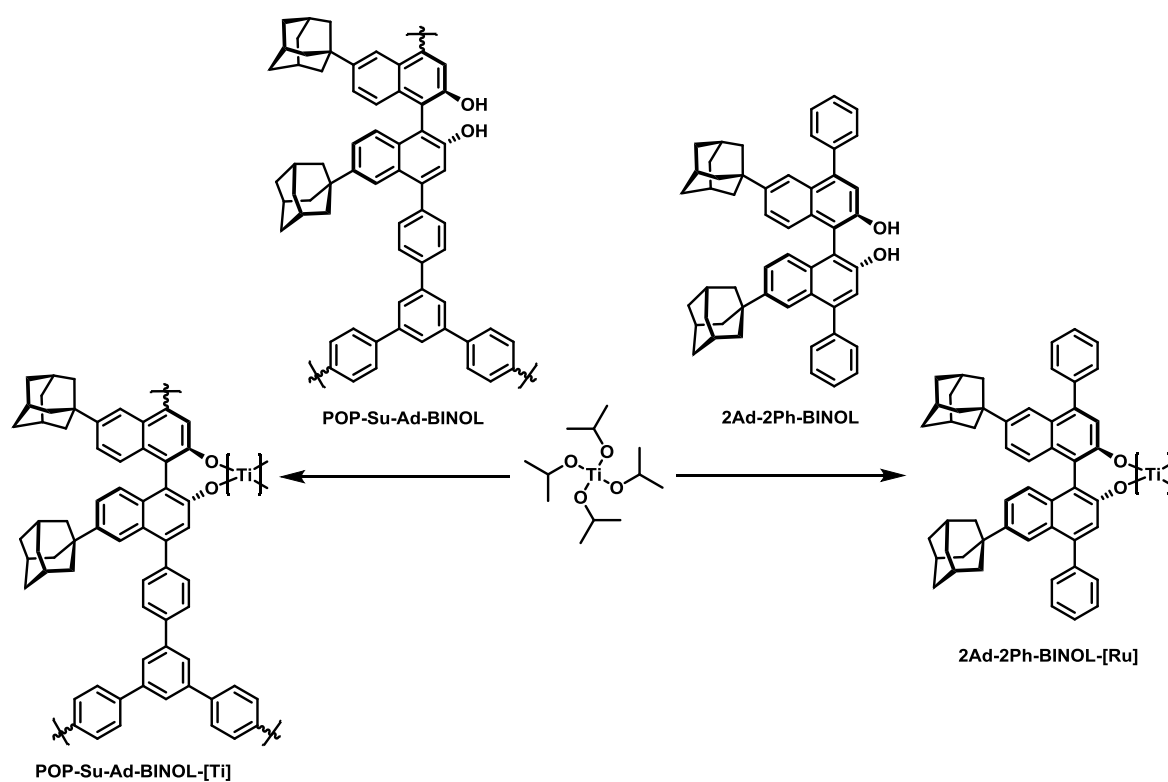
CDCl₃) δ (ppm): 7,40 – 7,32 (m, 2H), 7,14 – 7,05 (m, 5H), 6,99 – 6,91 (m, 2H), 3,66 (s, 3H), 3,17 – 3,04 (m, 1H), 2,18 – 2,09 (m, 1H), 1,89 – 1,80 (m, 1H). **EI-MS:** *m/z* (%): 286 (100) [M⁺]. **CG (min):** *t*₁

(*E*) = 37,2; *t*₂ (*Z*) = 37,9. **HPLC (min):** *t*₁ = 16,4; *t*₂ = 19,9.

Estudios catalíticos

Tabla A.3. Reciclado de **POP-Su-2Ad-BINOL-P** en la reacción de ciclación de antranilamida con benzaldehídos.

Ciclo	Conversión (%)	Producto
1	> 99	5.8
2	> 99	5.8
3	> 99	5.8
4	> 99	5.8
5	> 99	5.9
6	> 99	5.9



Esquema A.15. Formación de los catalizadores quirales BINOL-[Ti].

Caracterización

Espectros de IR y RMN

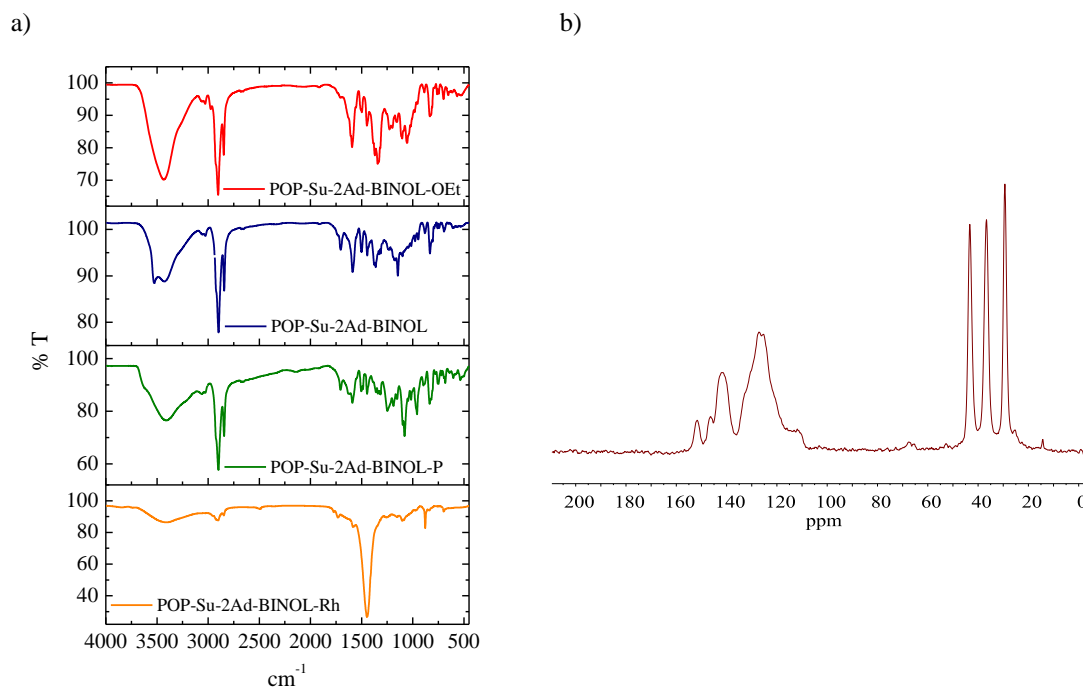


Figura A.15. a) Espectro FTIR para **POPs-Su-2Ad**; b) Espectro de ^{13}C RMN para **POP-Su-2Ad-BINOL**.

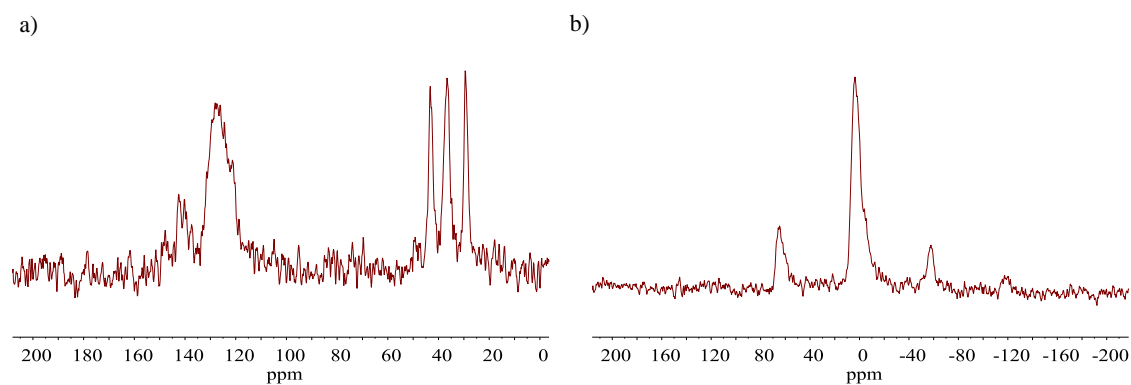


Figura A.16. Espectros de CP-MAS para **POP-Su-2Ad-BINOL-P**: a) ^{13}C ; b) ^{31}P .

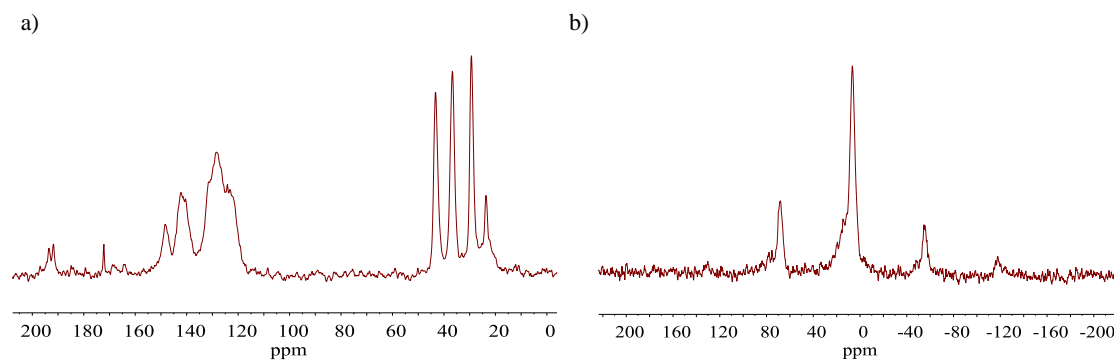


Figura A.17. Espectros de CP-MAS para **POP-Su-2Ad-BINOL-Rh**: a) ^{13}C ; b) ^{31}P .

Propiedades térmicas y texturales

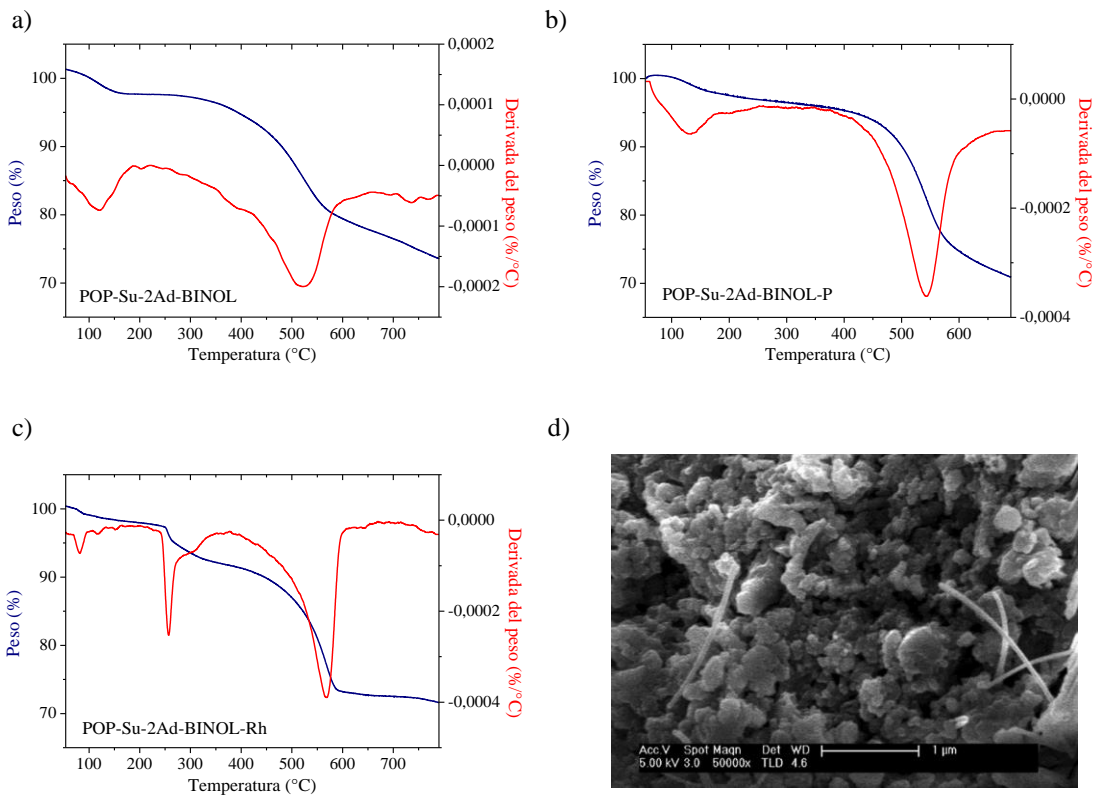


Figura A.18. a), b) y c) Termogramas para los POPs-Su-2Ad-BINOLES; d) SEM para POP-Su-2Ad-BINOL

