Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2008/09
Trabajo de Fin de Carrera

MATERIALES MESOPOROSOS PERIÓDICOS QUIRALES TIPO SBA-15 SINTETIZADOS MEDIANTE PROCEDIMIENTOS “IN SITU”

Autor: Nelson Villajos Alvial
Directores: Victoria Morales Pérez
Rafael A. García Muñoz

Universidad
Rey Juan Carlos

El presente trabajo de investigación titulado Materiales mesoporosos periódicos quirales tipo SBA-15 sintetizados mediante procedimientos "in situ", constituye la memoria que presenta Nelson Villajos Alvial en la asignatura TRABAJO DE FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Rafael García Muñoz y Victoria Morales Pérez.

Para que conste, firmamos la presente en Móstoles, a 1 de Septiembre de 2009.

Fdo. Rafael García Muñoz

Fdo. Victoria Morales Pérez

AGRADECIMIENTOS.

Quisiera dar las gracias a todas las personas que han confiado en mí, todas ellas me han ayudado a formarme y a cumplir este ciclo universitario, todas ellas han influido en mí de una manera distinta y han sido determinantes en estos años.

En primer lugar, quiero dar las gracias a las dos personas responsables de que estudiara esta carrera: uno es mi profesor de química Juan Pablo, quién me entusiasmó con sus clases e hizo que este mundo de la química me pareciera apasionante; la otra persona es Noelia, gran compañera y amiga y quién me informó de esta carrera.

Quiero dar las gracias a toda mi familia quienes, con su consistencia y confianza en mi, me han facilitado realizar este ciclo universitario. Ellos, en momentos difíciles de la carrera han estado ahí y me han animado a continuar, creyendo en mis posibilidades. También quisiera dar las gracias a mis amigos de siempre, quienes me han apoyado y sabían que tarde o temprano lo conseguiría. Siempre han entendido mi situación de estudiante y se han adaptado a ello, sin su apoyo seguramente esto no hubiera sido posible.

Quisiera dar las gracias a mis amigos de la universidad, Ali, Fer, Carlos, Mery, Alfonso, David, Guillermo, Alex y un largo etcétera, todavía recuerdo el primer día que conocí a cada uno de ellos, hace ya siete años, la de aventuras y risas que hemos pasado…. Todos ellos han tenido una gran influencia en mí y me han ayudado a ser quien soy, y sin ellos la universidad hubiera sido otro mundo muy diferente.

Por último, doy las gracias a mis coordinadores de este interesante trabajo, he aprendido muchísimo de ellos y me han enseñado un mundo de la química que apenas conocía. Rafa, gracias por tus consejos y por guiarme para la realización de este trabajo; y Vicky, muchas gracias por todo, tu has estado ahí siempre que lo he requerido, gracias por las horas que has aplicado en este trabajo conmigo y por aportarme una sonrisa en momentos desesperantes del proyecto. No me olvido de José, gracias por ayudarme en la última etapa del proyecto sin ti no hubiera llegado a tiempo.

A todos, **Gracias.**

ÍNDICE

ÍNDICE

1. RESUMEN…….....…1

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA…….....…3

2.1. Materiales silíceos mesoestructurados como soportes para catalizadores homogéneos…….…...3
2.1.1. Materiales mesoestructurados……...4
2.1.2. Materiales mesoestructurados funcionalizados orgánicamente……....7
2.1.2.a. PMO: materiales periódicos mesoporosos organosilíceos……10
2.1.2.b. ChiMO: materiales periodicos organosilíceos mesoporosos quirales……11
2.2. Catálisis en reacciones químicas ……..……...16
2.3. Catálisis asimétrica…….....…17
2.3.1. Quiralidad en química fina……...…….....17
2.3.2. Síntesis asimétrica. ……...……...……18
2.3.3. Síntesis asimétrica catalítica. ……...……...…….....19
2.3.4. Heterogeneización de catalizadores quirales. ……...…...……21

3. OBJETIVOS…….....……...22

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL…….....…23

4.1. Materiales empleados…….. ……...……..23
4.1.1. Materiales líquidos. ……23
4.1.2. Materiales gaseosos. ……...23
4.1.3. Materiales sólidos…. ……..24
4.2. Síntesis de materiales silíceos y organosilíceos con estructura PMO tipo SBA-15…….....24
4.2.1. Síntesis de materiales mesoporosos en medio ligeramente ácido……...25
4.2.1.a. Síntesis de materiales mesoporosos siliceos ……25
4.2.1.b. Síntesis de materiales mesoporosos híbridos inorgánico-organico….....25
4.2.2. Síntesis de materiales mesoporosos en medio altamente ácido……..26
4.2.2.a. Síntesis de materiales mesoporosos puramente silicios……27
4.2.2.b. Incorporación del precursor orgánico en la matriz silícea……27
4.3. Síntesis de materiales PMOs quirales (ChiMO)…….... ……...27
4.3.1. Síntesis de materiales ChiMO en medio ligeramente ácido……....28
4.3.2. Síntesis de materiales ChiMO en medio altamente ácido……...28
4.3.2.a Efecto de sales inorgánicas en la síntesis de materiales ChiMO……29
4.4. Desprotección del catalizadores PMO quirales…….....….....30
4.5. Test catalítico: Reacción de Sulfoxidación asimétrica de tioanisol…..……30
4.6. Técnicas de cartacterización…….....……..32
4.6.1. Adsorción/Desorción de Nitrógeno……32
4.6.2. Difracción de Rayos X (DRX)…….....33
4.6.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier(FT-IR)…..……...34

4.6.4. Análisis Elemental (HCNS)……34
4.6.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)……..…..…34
4.6.6. Análisis Tervogavimetría (TGA)…….....35
4.6.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si y ^{13}C (RMN)……....35
4.6.8. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)……..36

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN…….37

5.1. Síntesis y caracterización de materiales PMO quirales en medio débilmente ácido ……..…...38
5.1.1. Síntesis y caracterización de materiales PMO con estructura SBA-15 utilizando mezclas de TEOS y BTSE como fuente de silicio…….38
5.1.2. Síntesis y caracterización de materiales PMO´s tipo SBA-15 con BTSE como fuente de silicio……..40
5.1.3. Síntesis y caracterización de materiales ChiMO utilizando mezclas de BTSE y tartramida quiral bis-silanizada como fuente de silicio ……..…42
5.2. Síntesis y caracterización del materiales PMO´s tipo SBA-15 en medio altamente ácido……..…..47
5.2.1. Síntesis y caracterización de materiales PMO con estructura SBA-15 utilizando mezclas de TEOS y BTSE como fuente de silicio…….47
5.2.2. Síntesis y caracterización de materiales PMO´s tipo SBA-15 con BTSE como fuente de silicio…….49
5.2.3. Síntesis y caracterización de materiales ChiMO utilizando mezclas deBTSE y tartramida quiral bis-silanizada como fuente de silicio……...…….52
5.3. Reacción de Test de Sulfoxidación asimétrica……..61

6. CONCLUSIONES……...…65

7. BIBLIOGRAFÍA…….67

o **APÉNDICE……**

Curva de calibrado del HPLC

Reacciones de sulfoxidación

1. RESUMEN

1. RESUMEN.

En 1992 la Agencia de Drogas y Alimentos de Estados Unidos (F.D.A.) estableció que los medicamentos comercializables debían suministrarse en su enantiómero puro, esto obligó a evolucionar los procesos para la obtención de productos en las formas enantioselectivas requeridas. En el año 2001 se concedió el Premio Nobel de Química a los profesores W. Knowles, R. Noyori y K. B. Sharpless. Este último, desarrolló un catalizador quiral conocido como *Catalizador de Sharpless*, cuya estructura se basa en la mezcla de tetraisopropóxido de titanio y un derivado del ácido tartárico. La investigación de Sharpless originó una gran multitud de investigaciones relacionadas con síntesis asimétricas en el campo de la química orgánica.

Los inconvenientes que presentan los catalizadores quirales homogéneos como es la difícil separación para su posterior reutilización, y la contaminación que provocan, han llevado a la búsqueda de sus análogos heterogéneos. Una forma de heterogeneizar este tipo de catalizadores es mediante la incorporación de una funcionalidad orgánica en la estructura organosilícea de materiales mesoporosos, materiales denominados *PMO* (Periodic Mesoporous Organosilicas). Existe un grupo de estos materiales PMO que integran una funcionalidad orgánica quiral en la propia matriz estructural y son conocidos como *ChiMO´s*. La mayoría de los materiales ChiMO´s encontrados en bibliografía siguen un patrón de ordenamiento del material tipo MCM-41 y en todos, la incorporación del precursor quiral se realiza en dos o más etapas, es decir, primero se sintetiza el precursor organosilíceo quiral y luego se adiciona a la disolución que contiene el surfactante utilizado como plantilla para la formación del material.

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Carrera fue la integración del catalizador de Sharpless en un material mesoporoso organosilíceo quiral que presente un ordenamiento mesoscópico tipo SBA-15, donde la incorporación del precursor quiral se realiza en una etapa o "in situ", un método novedoso y que ha permitido obtener muy buenos resultados.

En primer lugar, se procedió a sintetizar materiales en los que se sustituyó parcial y totalmente la fuente de silicio habitual en los materiales SBA-15, TEOS (Tetraetil-ortosilicato) por BTSE (Bistrietoxisilil etano), estudiando así las propiedades de los materiales obtenidos y optimizando las variables influyentes en la síntesis de estos PMO´s.

Una vez optimizada la síntesis del material mesoporoso puramente orgánico y comprobado que tenía un patrón de ordenamiento de los materiales de tipo SBA-15, se procedió a la

incorporación del precursor quiral (tartramida bis-silanizada). La formación de la tartramida bis-silanizada se lleva a cabo mediante reacción de transamidación entre dimetiltartrato y N-metilaminopropiltrimetoxisilano, utilizando el propio medio ácido de la síntesis del material como catalizador de la reacción de transamidación, por lo que en una sola etapa de síntesis se forma el bis-organosilano quiral a la vez que se forma la estructura de la matriz del catalizador.

La síntesis de los materiales PMO´s se realizó mediante dos procedimientos distintos: uno en medio ligeramente ácido donde se realiza una hidrólisis previa de la fuente de silicio seguida de una etapa condensación; y otro en medio ácido, procedimiento descrito por Zhao y col. para materiales silíceos, en el cual en la etapa de condensación se produce tanto el ordenamiento mesoscópico de la estructura como la adición del precursor de silicio. Este segundo método de síntesis ha permitido obtener mejores resultados que en medio ligeramente ácido, tanto en las propiedades estructurales y texturales como en la integración del precursor organosilíceo quiral. Con el método descrito por Zhao y col. se ha conseguido incorporar hasta un 60 % de fuente de silicio procedente del precursor organosilíceo quiral, aunque el PMO quiral que conserva las mejores propiedades texturales y estructurales, similares a los materiales tipo SBA-15, es el sintetizado utilizando como fuente de silicio proporciones equivalentes de BTSE y tartramida bis-silanizada

Los materiales sintetizados por ambos métodos se han caracterizado mediante distintas técnicas instrumentales: espectroscopia de rayos X y de Infrarrojos, Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C y de ^{29}Si, Análisis elemental HCNS, Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno y Análisis Termogravimétrico. Mediante estas técnicas se estudiaron las semejanzas y las diferencias texturales y estructurales entre los materiales silíceos, organosilíceos y los PMO quirales sintetizados.

Por último, una vez caracterizados, con las distintas técnicas nombradas, los materiales sintetizados se sometieron a un test catalítico con el objetivo de estudiar las propiedades enantioselectivas del propio material. El test consistió en una reacción de sulfoxidación enantioselectiva de tioanisol con hidroperóxido de cumeno como oxidante y con el que se obtuvo un rendimiento hacia el sulfóxido del 29% y un exceso enantiomérico del 30%, lo que demuestra que no solo se ha logrado incorporar el ligando de Sharpless en la estructura tridimensional del catalizador sino que este es capaz de inducir quiralidad en este tipo de reacciones.

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.

2.1. MATERIALES SILÍCEOS MESOESTRUCTURADOS COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES HOMOGÉNEOS.

Los materiales sólidos porosos con geometría regular tienen un elevado interés debido a sus múltiples aplicaciones en distintos campos como la catálisis, separación e incluso en la medicina. La porosidad de un material sólido se define como la fracción de volumen de poro abierto con respecto al volumen total de la partícula que lo contiene.

Los materiales porosos se caracterizan por su alta homogeneidad en su estructura, pero cada uno se diferencia según la morfología, distribución y el tamaño de los poros que contiene. En función del tamaño de poro estos materiales se clasifican en tres tipos:

- Materiales *microporosos*: con tamaños de poro entre 0,2-2 nm, las zeolitas son la familia más destacada de este tipo de materiales debido a su gran número de aplicaciones. Son materiales con excelentes propiedades adsorbentes y cuánto mayor uniformidad tenga en el tamaño de poro mayor selectividad hacia los productos de reacción presentan. El inconveniente de estos materiales es el reducido tamaño de poro que poseen ya que no es capaz de adsorber compuestos orgánicos de gran tamaño, muy útiles en el campo de la química fina, entre otras aplicaciones.

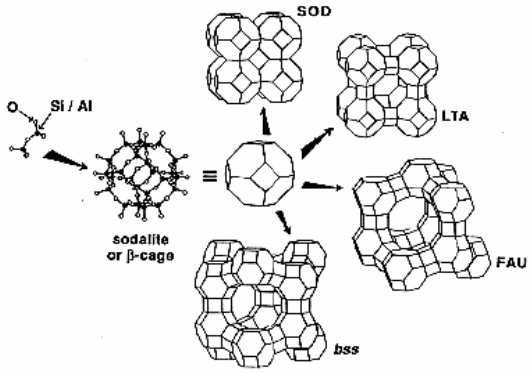

Figura 1. Estructura típica de las zeolitas.

- Materiales *mesoporosos*: con un tamaño de poro entre 2-50 nm, son estructuras generalmente de sílice amorfa condensada sobre un patrón de ordenamiento que al eliminarse genera una serie de canales definidos y regulares en dicho material. En el presente trabajo se realiza un estudio de síntesis de uno de estos materiales por lo que más adelante se detallan sus características.[1]

- Materiales *macroporosos*: con un tamaño de poro superior a 50 nm. El desarrollo de materiales macroporosos periódicos ha experimentado un gran empuje en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en campos como el de la catálisis o los cristales fotónicos. Uno de los métodos más empleados para sintetizar este tipo de materiales se basa en el uso de plantillas formadas por partículas coloidales.

2.1.1. Materiales mesoestructurados.

La primera síntesis de un material mesoporoso ordenado con distribución de poro regular fue descubierto por investigadores de la compañía Mobil Oil en 1992 y se denominó MCM-41, y posee un tipo de ordenamiento hexagonal de su estructura [1, 2].

Los materiales mesoporosos consisten, como se ha dicho anteriormente, en estructuras de sílice amorfa condensadas sobre un patrón de ordenamiento que al eliminarse deja en el material una serie de canales definidos y regulares. Este patrón de porosidad se conoce como surfactante, siendo éstas, sustancias que poseen carácter anfifílico y en determinadas condiciones de concentración y temperatura se reorganizan con otras moléculas semejantes en forma de micelas. Según la concentración del surfactante y de la temperatura, las micelas pueden ser esféricas, cilíndricas o bien planas; y según la forma de estas micelas se han desarrollado distintos materiales mesoporosos con distintos patrones de ordenamiento.

La interacción entre el surfactante y la especie precursora varía dependiendo de las sustancias implicadas, la acidez de la disolución y la presencia de heteroátomos necesarios para el ordenamiento. Los surfactantes pueden clasificarse en:

a. *Surfactantes iónicos*: el enlace entre el surfactante y el precursor de sílice es mediante enlace iónico ya que el núcleo de la parte hidrofílica es aniónico o catiónico. El bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTABr) es un surfactante de este tipo y se emplea para la síntesis de materiales tipo MCM-41, entre otros.
b. *Surfactantes neutros*: el núcleo del surfactante es apolar, de modo que el enlace entre el patrón de porosidad y la especie precursora de sílice se produce por puentes de hidrógeno. Los surfactantes neutros producen materiales con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejora la estabilidad y la textura porosa. Los surfactantes más empleados de este tipo son Triton X-100 ($C_8H_{17}(C_6H_4)(EO)_{10}H$), Brij 56 ($C_{16}H_{33}(EO)_{10}H$), Pluronic F108 (PEO-PPO-PEO).

c. *Surfactantes no iónicos*: están formados por moléculas no ionizables. En esta familia de surfactantes, la cadena hidrófila está constituida por una cadena de polióxido de etileno y la parte hidrófoba por una cadena alifática, alquilaromática o un polióxido de propileno [2]. Este tipo de surfactante se emplea en la síntesis del material SBA-15, en concreto uno de los más utilizados es el Pluronic 123. El material SBA-15 al igual que el material MCM-41 también tiene un ordenamiento hexagonal.

El material *MCM-41* (Mobil Composition of Matter No. 41) es el primer catalizador mesoporoso sintetizado con una distribución de poro regular por investigadores de la compañía Mobil Oil en el año 1992. Se caracteriza porque presenta volúmenes de poro superiores a 0,8 cm^3/g, una distribución de poro muy estrecha (15-100Å) y áreas superficiales en torno a 1000 m^2/g. Este material presenta un ordenamiento hexagonal de canales unidireccionales sin interconexión entre ellos tal y como se muestra en la Figura 2.

El surfactante utilizado para la síntesis de un material MCM-41 es el bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTABr), surfactante catiónico que muestra un carácter anfifílico gracias a su disociación en medio acuoso básico [2].

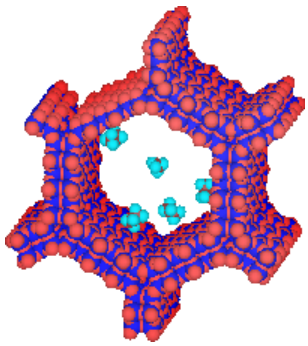

Figura 2. Geometría de un material MCM-41.

El material SBA-15 posee un espesor de pared mucho más gruesa que el material MCM-41 manteniendo también el ordenamiento hexagonal, además, los canales tubulares están interconectados entre sí mediante microporos. De esta manera, se posibilita la difusión de moléculas de reactivos en el material en tres dimensiones. Estos materiales, por lo general, tienen un tamaño de poro mayor que los materiales MCM-41.

En la síntesis de los materiales SBA-15, el surfactante empleado es el Pluronic P123 que consiste en cadenas de óxidos de polietileno y óxidos de polipropileno [(PEO)x(PPO)y(PPO)x]. Las

micelas formadas se organizan de modo que los extremos están constituidos por los grupos PEO, mientras que el núcleo lo forman los grupos PPO. Para provocar la precipitación de la sílice, la síntesis se debe realizar a un pH inferior al punto isoeléctrico de la sílice (pH < 2). El material SBA-15 tiene una velocidad de precipitación mayor que los materiales tipo MCM-41 y origina paredes más gruesas con mejores propiedades mecánicas e hidrotérmicas [3].

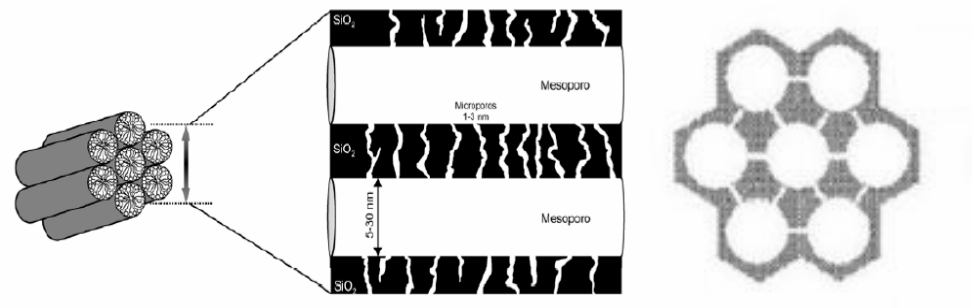

Figura 3. Estructura de un material SBA-15.

Los materiales MCM-41 y SBA-15 son los materiales porosos con mayor repercusión, ya que han dado lugar a nuevas líneas de investigación, por las cuáles se han descubierto numerosos materiales mesoestucturados con gran impacto en industrias farmacéuticas, medicina, etc.

El mecanismo de síntesis de los materiales mesoestructurados con ordenamiento hexagonal consiste en tres etapas: formación del cristal líquido a partir del ordenamiento micelar del surfactante, adición de la fuente precursora de sílice (que polimeriza en los intersticios dejados entre las micelas) y la eliminación del surfactante por extracción o calcinación. Quedando al final una estructura silícea atravesada por poros regulares en tamaño y forma. Hay dos teorías que explican la formación de los materiales mesoestructurados [1, 4, 5]:

a. *Teoría del cristal líquido* [1, 4]: La interacción entre el surfactante y el precursor de sílice se produce en dos etapas consecutivas. Primero, se organiza el surfactante en la disolución acuosa, por encima de ciertas condiciones de temperatura y concentración, y se produce la formación de las micelas que se disponen en medio acuoso en forma de láminas, cilindros o esferas, que constituyen lo que se conoce como cristal líquido. Posteriormente, se produce la precipitación de la sílice añadida seguida de la polimerización de monómeros que, tras la condensación, originan la red silícea ordenada del material mesoestructurado, tal y como se aprecia en la Figura 4

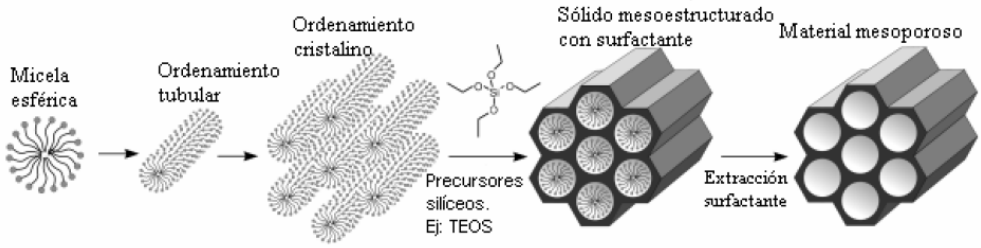

Figura 4. Esquema del mecanismo según la Teoría del cristal líquido.

b. *Teoría cooperativa* [5]: La interacción entre el surfactante y la especie precursora de sílice se produce una vez que se adiciona éste último y se realiza en una etapa. Los monómeros de sílice recubren la superficie de las micelas creando varias capas del material. Las atracciones entre los grupos silanoles de la superficie de estos recubrimientos son las responsables de que los nanotubos se aproximen y se reorganicen como se muestra en la Figura 5.

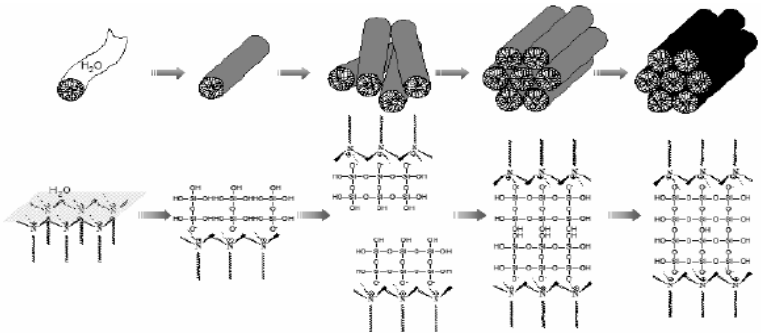

Figura 5. Esquema del mecanismo según la Teoría cooperativa.

2.1.2. Materiales mesoestructurados funcionalizados orgánicamente.

Los materiales mesoporosos permiten la fijación de complejos orgánicos de gran tamaño en la superficie de sus poros o integrándose en la estructura del material. La funcionalización orgánica de un material aporta ciertas propiedades interesantes a estos materiales: da un carácter hidrófobo a la superficie, prepara la superficie para la posterior fijación de otras sustancias orgánicas o inorgánicas, regula las propiedades ácidas e incluye incorporar grupos específicos para aplicaciones en adsorción, cromatografía, aplicaciones en biotecnología y catálisis [6, 7]. Existen distintas estrategias para incorporar la funcionalidad orgánica en materiales mesoporosos:

- *Anclaje* o *grafting:* se basa en la modificación orgánica de la superficie de la fase mesoporosa silícea con grupos organosilanos terminales del tipo ClSiR o $(OR)_3SiR'$.

Los materiales silíceos mesoestructurados tienen una gran disposición de grupos silanoles (–OH) en toda la superficie, estos grupos tienen una multitud de centros con alta reactividad para la formación de enlaces covalentes por reacciones de sililación.

- *Adsorción*: Es un método muy inestable y muy sencillo para la fijación de complejos catalíticos en una superficie sólida. Se basa en enlaces por interacciones de Van der Waals y es una técnica muy empleada para inmovilizar enzimas, ya que al ser escaso el tratamiento que se debe realizar para su preparación, se minimiza la posibilidad de desnaturalizarlas [8].
- *Encapsulamiento*: Consiste en introducir el complejo en un poro de tamaño suficiente para contenerlo en la propia estructura del material, pero la accesibilidad está limitada por la abertura de tamaño menor a la molécula atrapada que impide que ésta salga, aunque se somete a elevadas resistencias difusionales [8].
- *Atracciones electrostáticas*: Consiste en la fijación superficial de complejos ionizados en un soporte también ionizable. En este método se puede producir el fenómeno de *leaching* de la fase activa, ya que es un enlace débil entre el complejo y la superficie [9]

Estos procedimientos descritos son útiles para la inmovilización de catalizadores pero no garantizan una alta homogeneidad superficial sobre los compuestos inmovilizados. La heterogeneización de catalizadores con éxito es complicada, ya que muchas veces se pueden perder las propiedades del catalizador original. Por esto, se empezaron a desarrollar materiales organosilíceos, que poseen la funcionalidad orgánica en el propio material distribuida homogéneamente en la superficie. Estos materiales organosilíceos se sintetizan mediante dos métodos:

1. *Co-condensación* [10]: este procedimiento consiste en la condensación simultánea de precursores organosilíceos junto con los precursores de sílice habituales. Se produce mediante la co-condensación de tetraalcoxisilanos y trialcoxiorganosilanos del tipo $(R´O)_3SiR$ en presencia del agente director de la estructura, dando lugar a materiales con grupos orgánicos anclados en la pared porosa del material, tal y como se muestra en la Figura 6 [11].

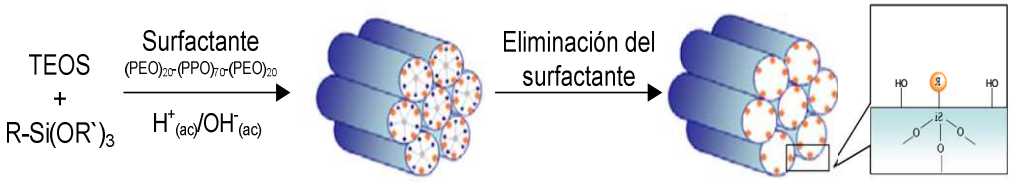

Figura 6.Funcionalización orgánica mediante co-condensación.

Con este método de síntesis, el bloqueo de poros no se produce ya que los grupos funcionales orgánicos forman parte de la matriz silícea, estando los centros orgánicos distribuidos más homogéneamente por el material que en los materiales sintetizados mediante grafting. Sin embargo, se ve limitado en el contenido en grupos orgánicos en la fase silícea modificada, este normalmente no puede exceder el 40 % molar, ya que a concentraciones elevadas de $(R´O)_3SiR$ en la mezcla inicial el grado de ordenamiento del material híbrido disminuye.[12]

2. *Materiales tipo PMO´s (Periodic Mesostructure Organosilica)*: la síntesis de estos materiales híbridos orgánico-inorgánico se realiza por reacciones de hidrólisis y condensación de precursores organosilíceos del tipo $(R´O)_3Si\text{-}R\text{-}Si(OR´)_3$. En los PMO´s, los ligandos orgánicos son componentes propios de la red silícea dando lugar a materiales caracterizados por tener un sistema periódico organizado de poros y una muy estrecha distribución de tamaño de éstos. Para ello, el complejo orgánico a incorporar se encuentra bis-silanizado como se observa en la Figura 7.

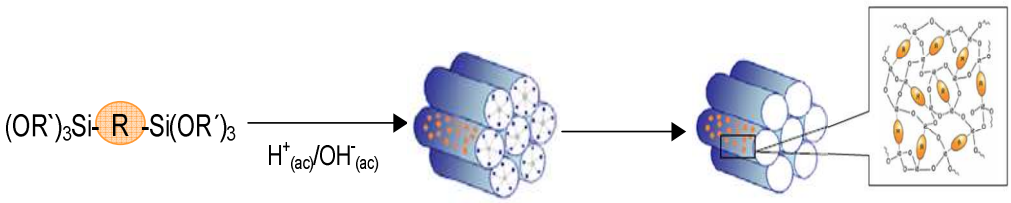

Figura 7.Estructura de un material PMO.

Estos materiales permiten una mayor incorporación de la funcionalidad orgánica en la estructura mesoporosa, siendo materiales muy hidrófobos al presentar un elevado grado de condensación y presentan una gran estabilidad en la estructura. Estas características han hecho que sean materiales muy estudiados en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis.

2.1.2.a. PMO: materiales periódicos mesoporosos organosilíceos.

En 1992, aparecieron los primeros materiales mesoporosos silíceos, materiales MCM-41. En 1999 varios grupos de investigación desarrollaron una nueva clase de materiales mesoporosos orgánicos-inorgánicos conocidos como PMO´s (Periodic Mesoporous Organosilicas). Estos grupos tuvieron éxito en la síntesis de fases silíceas mesoporosas ordenadas utilizando surfactantes iónicos y ligandos dialcoxisilanos [$(RO)_3Si–R'–Si(OR)_3$] como precursores organosilíceos.

Dependiendo de la composición de los precursores organosilíceos, se aprecian diferencias en características como en el bloqueo de los poros, la reactividad química, la distribución homogénea de los grupos funcionales y la facilidad para modificar las propiedades del propio material. En la actualidad, multitud de ligandos orgánicos han sido incorporados en estructuras PMO´s, suponiendo un gran avance en muy diversos campos, entre los que destacan las aplicaciones catalíticas. Dicho esfuerzo para hacer más funcionales los PMO´s, ha hecho que se hayan incorporado a estos materiales desde simples cadenas hidrocarbonadas hasta grupos orgánicos insaturados o aromáticos pasando por una gran cantidad de complejos organometálicos. En la Tabla 1 se muestran algunos de los precursores incorporados con éxito a estructuras de tipo PMO´s, dando idea de las múltiples aplicaciones de estos materiales.

Tabla 1. Ejemplos de PMO´s sintetizados por distintos grupos de investigación

Grupo	Surfactante	Precursor organosilíceo	Propiedades
Inagaki y col [13]	Cloruro de ortodeciltrimetilamonio	bistrimetoxisilil etano	Condiciones básicas Estructura hexagonal S_{BET}=1170m^2/g D_p=3,1nm
Guan y Sayari [14,15]	Cloruro de cetiltrimetilamonio	bistrimetoxisilil etano	Estructura cúbica
Ren y col [16]	Bromuro de hexadecilpiridina	bistrimetoxisilil etano	Condiciones ácidas S_{BET} muy elevado Ordenamiento mesoscópico pobre D_P = 3.9 nm
Stein y col [17] Nakajima y col [18]	Distintos tipos de surfactante	bistrimetoxisilil eteno	Condiciones ácidas Gran ordenamiento mesoscópico
Yoshina-Ishii y col. [19]	Bromuro de cetiltrimetilamonio	1,4-bis(trietoxisilil)benceno 2,5-bis(trietoxisilil)tiofeno	Primer grupo en sintetizar PMO´s con ligandos orgánicos aromáticos
Temtsin y col. [20]	Cloruro de hexadecilpiridina	1,4-bis(trietoxisilil)-2-metilbenceno 1,4bis(trietoxisilil) 2,5dimetilbenceno 1,4-bis(trietoxisilil)-2,5-dimetoxibenceno	Reacción de Grignard Condiciones ácidas

2.1.2.b. ChiMO: materiales periódicos organosilíceos mesoporosos quirales.

Los materiales ChiMO son aquellos que tienen una estructura tipo MCM-41 y SBA-15 con grupos orgánicos quirales incorporados en la estructura del material PMO, éstos han sido muy utilizados en reacciones enantioselectivas generando un gran interés en la química fina para poder reemplazar los procesos con catálisis homogénea. Sin embargo, Avelino Corma y col.[21] demostraron que la presencia de grupos silanoles en la superficie de un material mesoestructurado genera interacciones entre éstos y la fase activa del catalizador, reduciendo de este modo la actividad enantioselectiva, por tanto se disminuye el exceso enantiomérico de las reacciones con respecto a los valores obtenidos mediante catálisis homogénea. Estas interacciones se podrían disminuir con la incorporación de ligandos orgánicos quirales en estructuras tipo PMO´s, debido a la elevada condensación alcanzada en este tipo de estructuras, con la consiguiente disminución de grupos silanoles superficiales, es decir, si se sustituyen los materiales funcionalizados por PMO's compuestos por especies precursoras organosilíceas quirales se reduciría la pérdida de actividad enantioselectiva del catalizador.

El primer PMO quiral, denominado ChiMO, sintetizado fue desarrollado por Avelino Corma y col. en 2004 para su posterior aplicación como catalizador quiral o como componente para cromatografía de compuestos ópticamente activos. A partir de estos estudios se han sintetizado varios materiales de estas características, siguiendo en todos ellos una estrategia en 2 etapas de síntesis en la cual primero se prepara la especie a incorporar en forma de disilano, para posteriormente incorporarla mediante co-condensación al material estructurado. Este grupo de investigación sintetizó como ligando orgánico quiral un complejo vanadil Salen al que anclaron dos grupos trimetoxisilanos terminales en dicha molécula. Este disilano fue sintetizado a partir de un complejo simétrico diestiril vanadil Salen (análogo al complejo manganeso Salen) que fue sometido a la reacción de adición de un doble enlace C=C mediante reacción de éste con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano catalizado por azoisobutironitrilo (AIBN) como se muestra en la Figura 8 [21].

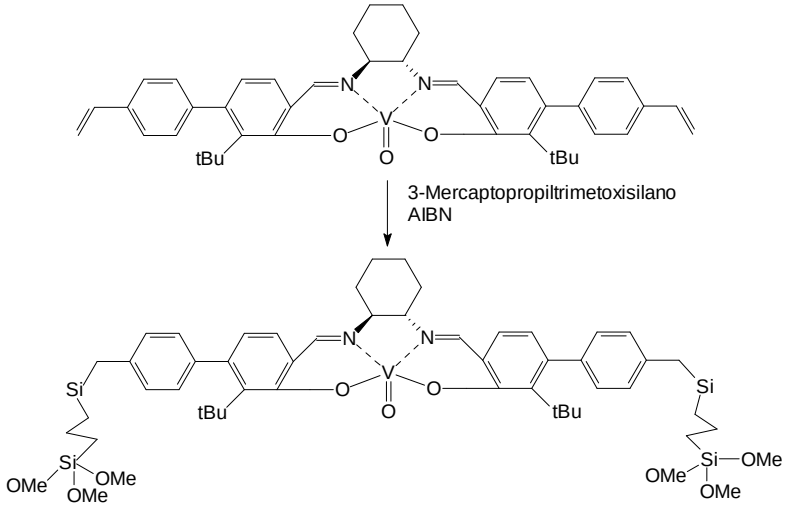

Figura 8. Síntesis del disilano, Corma y col [21]

Este ligando orgánico quiral se utilizó junto con TEOS como precursores de silíceo para sintetizar el PMO con una estructura de material mesoporoso tipo MCM-41, utilizando CTABr como surfactante. Se comprobó la quiralidad del PMO sintetizado mediante una reacción de cianosililación del benzaldehído dando lugar a un exceso enantiomérico del 30 %, lo que confirmaba el éxito de la síntesis del ChiMO [21].

García y col, en ese mismo año sintetizaron un PMO funcionalizado con N,N-Bis[3-(trietoxysilil)propilaminocarbonil]-trans-(1R,2R)-(–)-ciclohexadiamina como ligando quiral, que incorporaron a un material con estructura tipo MCM-41. La síntesis del disilano la llevaron a cabo según el esquema de la Figura 10. El material mostraba comportamiento enantioselectivo como auxiliar quiral en la transposición del di-π-metano en la molécula 11-formil-12-metildibenzobarreleno [22].

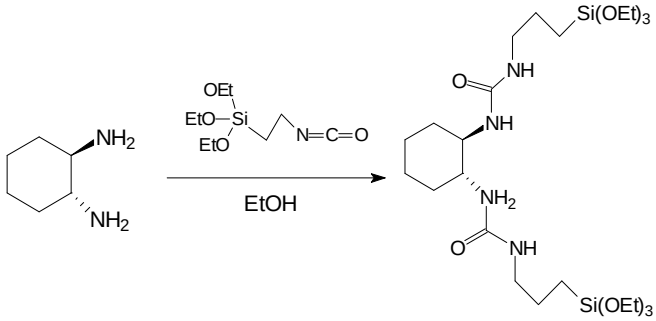

Figura 9. Síntesis del disilano, García y col [22]

En el año 2006, Li y col., describieron la síntesis de un nuevo ChiMO mediante la incorporación de trans-(1R,2R)-diaminociclohexano en una estructura mesoporosa silícea tipo MCM-41, mostrando una alta reactividad y una moderada enantioselectividad en la hidrogenación asimétrica de cetonas [23]. La síntesis del disilano quiral se muestra en la Figura 10.

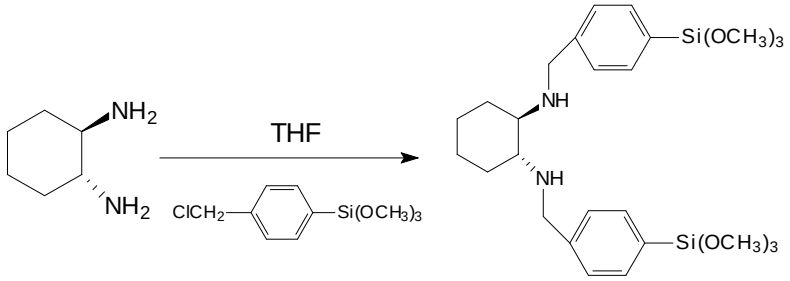

Figura 10. Síntesis del disilano, Li y col [23]

Otro ejemplo de ChiMO, publicado en 2006, fue sintetizado por Polartz y col. utilizando como ligando orgánico quiral el compuesto bis(trialkoxisilil)etileno modificado mediante hidroboración asimétrica del doble enlace del bis(1,2-trimetoxisilil)eteno en presencia de Rh-BINAP. La principal novedad de este trabajo se encuentra en el intento de sintetizar la estructura sin la mediación de especies silíceas inorgánicas. Sin embargo, el aumento de la accesibilidad, y las propiedades enantioselectivas, no fueron probados mediante ningún test catalítico o ensayo óptico [24].

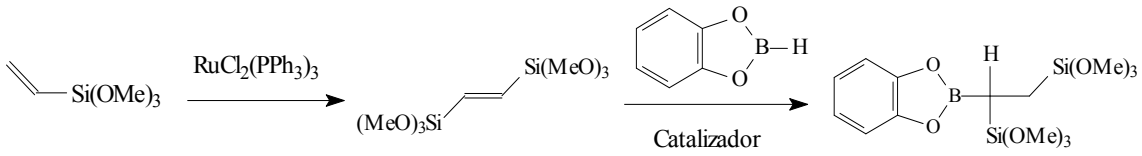

Figura 11. Síntesis del disilano, Polartz y col [24]

En el 2007, Thomas y col sintetizaron un material PMO quiral sin mediación de precursores de sílice inorgánica, con grupos amina funcionalizados directamente, pero cuyos poros se presentan completamente recubiertos por los grupos amina, gracias a una secuencia de síntesis-condensación-aminólisis. La ruta de síntesis del monómero disilanizado se muestra en la Figura 12, mientras que la secuencia de condensación y posterior aminólisis se muestra en la Figura 13. [25].

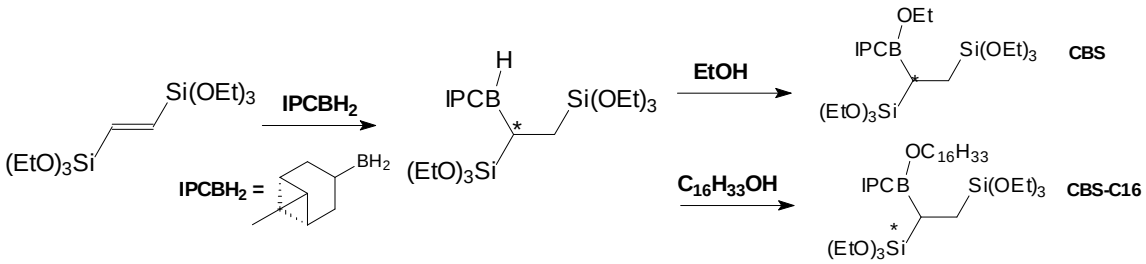

Figura 12. Síntesis enantioselectivo del disilano (CBS, CBS-C16), Thomas y col [25]

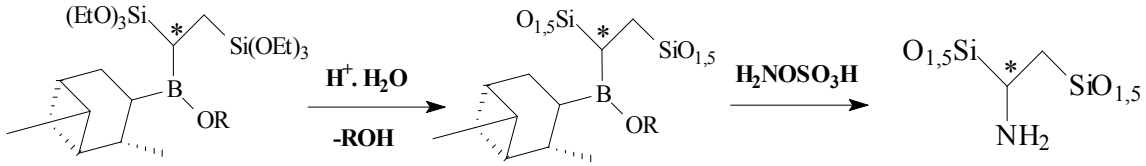

Figura 13. Secuencia de condensación-aminólisis, Thomas y col [25]

La etapa de hidrólisis del precursor inorgánico produce el ensamblaje durante el cual la zona hidrófoba del disilano queda en el interior de la micela, de modo que al extraerla, eliminando los componentes hidrófobos por aminólisis, queda la superficie del material funcionalizada con grupos amino ópticamente activos. La quiralidad del material se comprueba por medio de espectroscopia de dicroísmo circular.

En 2007, Tatsumy y col. elaboraron un material ChiMO utilizando dos agentes precursores organosilíceos: 1,2-bis (trietoxisilil)eteno (BTEE) y 1,4-bis (trietoxisilil)benceno (BTEB); y una mezcla de surfactantes catiónicos (FC-4911 y CTABr) como agentes directores de la estructura. De este modo, se creó un material de paredes cristalizadas y poros helicoidales, con un ordenamiento hexagonal, que presentó un 50 % dextrógiros, y un 50% levógiros, es decir, un comportamiento aquiral. Sin embargo, se añadió pequeñas cantidades de L-tartrato de sodio para así desplazar la proporción de canales levógiros a un 55/45, otorgándo al material propiedades enantioselectivas [26]

En el año 2008, Inagaki y col., sintetizó un material ChiMO basado en el ordenamiento del (R)-(+)-1,2-bis (trimetoxisilil)feniletano, como precursor organosilíceo quiral,-y 1,4-bis (trietoxisilil)benceno, con el surfactante C_{18}TMACl e hidróxido sódico, con un 95% de estereoespecifidad. [27]

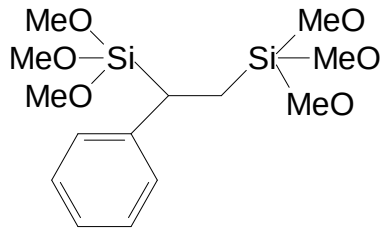

Figura 14. Precursor organosilíceo quiral, Inagaki y col [27]

Ese mismo año García R. y col. sintetizaron un ChiMO quiral con estructura tipo MCM-41 que incorporaba, por primera vez en su red tridimensional, al complejo catalítico de Sharpless por medio de la formación del complejo bis-silanizado entre el dimetiltartrato protegido y el N-metilaminopropiltrimetoxisilano mostrado en la Figura 15. El comportamiento catalítico se comprobó en la reacción de sulfoxidación enantioselectiva de tioanisol, alcanzando enantioselectividades del orden del 33 % a la media hora de reacción y con rendimientos del 70 % a las 24 horas [28].

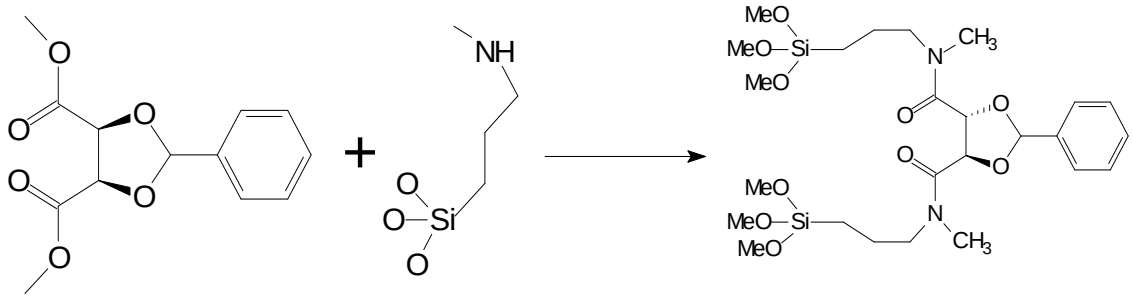

Figura 15. Síntesis de disilano, García R. y col [28]

A principios de este año 2009, Zhang y col sintetizaron un PMO con base estructural organosilícea (1,2-bis(trimetoxilil)etano) al que se le incorporó como precursor quiral (R)-2,2´-dimeoxi-6,6´-di[(2-trimetoxisilil)-etilenol]-1.1´-binaftol (R-MMB). Utilizaron P123 como agente director de la estructura y emplearon cloruro potásico para ayudar al ordenamiento mesoscópico del material. Se comprobó su actividad catalítica y, se obtuvo un 99% de actividad catalítica con un exceso enantiomérico del 39,7%, lo cuál confirmó que el R-Binol se incorporaba con éxito en el material PMO [29].

2.2. CATÁLISIS EN REACCIONES QUÍMICAS.

Una reacción química es un proceso en el que se produce una interacción entre reactivos, en unas determinadas condiciones de reacción, para dar lugar a unos productos con diferente composición y distintas propiedades físicas y químicas a los compuestos de partida. Para que dicha reacción tenga lugar es necesario que el sistema supere una barrera energética, denominada energía de activación.

A finales del siglo XIX y durante el siglo XX, se han desarrollado unas sustancias denominadas catalizadores, que actúan para que la reacción se produzca con mayor facilidad. La catálisis es el proceso en el que mediante la adición de un catalizador se acelera o retarda la velocidad de las reacciones químicas permaneciendo éste inalterado [8].

Catalizador es toda aquella sustancia que aumenta o disminuye la velocidad de reacción química, pero no modifica el equilibrio, haciendo que la reacción transcurra con un mecanismo de menor energía de activación. Los catalizadores no pueden aumentar la conversión de un reactivo pero si modificar las selectividades hacia un producto concreto en un tiempo dado.

Según el medio de reacción y el medio catalítico se pueden distinguir dos tipos de catálisis:

- *Catálisis homogénea*: el catalizador se encuentra en la misma fase que el medio de reacción, siendo miscibles entre sí. Al encontrarse en la misma fase, hace que se tenga una elevada accesibilidad a los centros activos del catalizador, por lo que su rendimiento y selectividad es alto [30]. En general, en catálisis homogénea se requiere pequeñas cantidades de catalizador y se tiene un conocimiento muy exacto de la estructura del mismo. El problema de este tipo de catálisis está en que la recuperación del catalizador es muy difícil, además de costosa y muy contaminante, y tiene una baja estabilidad térmica.

  Los procesos homogéneos son frecuentes en industrias de poca producción donde los productos son de alto valor añadido, son muy útiles en campos como la farmacia, agroquímica y en química fina.

- *Catálisis hetereogénea*: el catalizador se encuentra en una fase diferente al medio de reacción, provocando que se produzca una superficie intersticial que los separa. En este

caso, la recuperación del catalizador es mucho más fácil y menos costosa que en catálisis homogénea. Los catalizadores tienen una gran estabilidad química y permite trabajar bajo unas condiciones de reacción severas.

Este tipo de procesos presenta una menor selectividad hacia los productos y se tiene un menor acceso a los centros activos, por lo que se tiene una menor actividad del catalizador [30].

La tendencia actual de las industrias es sustituir los catalizadores homogéneos por sus heterogéneos homólogos, de esta forma se disminuye el coste económico de forma considerable y se contribuye al descenso de la contaminación, además las restricciones medioambientales cada vez son más severas. Esta heterogeneización de los catalizadores resulta un proceso muy complejo y que hoy en día se encuentra en fase de investigación, estando encuadrado en esta línea el presente proyecto fin de carrera.

2.3. CATÁLISIS ASIMÉTRICA.

2.3.1. Quiralidad en química fina.

Un compuesto presenta quiralidad cuando puede presentarse de dos formas en la naturaleza con la diferencia que una es la imagen especular de la otra, es decir no son superponibles. Cada una de las formas en la que se puede encontrar se denominan isómeros ópticos o enantiómeros.

Dentro de la química fina, en la síntesis orgánica concretamente, la estereoquímica constituye un campo de elevada actividad investigadora, en el que se pretende obtener estereoisómeros. En los últimos años, la preparación de compuestos enantioméricamente puros es una de las líneas que genera mayor número de publicaciones.

Cada par de enantiómeros poseen idénticas propiedades físicas como el peso molecular, punto de ebullición, la densidad, etc diferenciándose en las propiedades ópticas. Los enantiómeros se caracterizan por tener la capacidad de desviar el plano de la luz polarizada a un determinado ángulo para cada uno. Si esta rotación se produce hacia la derecha se denomina *dextrógira D* ó *R* y si se produce hacia la izquierda *levógira L* ó *S*. El conocimiento del ángulo de rotación de cada sustancia permite calcular la proporción de cada uno.

En cuanto a las propiedades químicas, estas sustancias no se distinguen en la reactividad de las moléculas pero sí cuando interaccionan con los seres vivos, ya que las proteínas son enantioselectivas, están formadas por aminoácidos levógiros.

El exceso enantiomérico es la relación entre la diferencia de los estereoisómeros y la cantidad total de ambos. Si el exceso es cero quiere decir que cada sustancia se encuentra en un 50% y es conocido como *mezcla racémica* o *racemato*.

Un ejemplo de estos compuestos quirales es el limoneno, representado en la Figura 16. Es una molécula que se da en la naturaleza en sus dos formas enantioméricas, siendo los receptores olfativos capaces de distinguir entre ambas formas: una huele a limón (S)-limoneno y la otra a naranja (R)-limoneno.

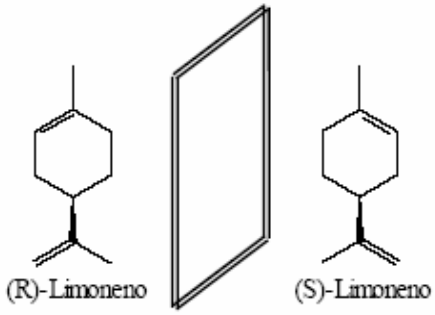

Figura 16. Enantiómeros del limoneno.

Los efectos biológicos que tiene cada enantiómero ha provocado que la oficina de fármacos y alimentos de los Estados Unidos (F.D.A.), a partir de 1992, haya exigido que los medicamentos se administren solo en la forma enantiomérica más activa. De esta manera, se disminuye los efectos tóxicos y colaterales que puedan padecer los pacientes. Por este motivo, la mayoría de las aplicaciones de los enantiómeros puros se engloban dentro del campo farmacéutico [31]

2.3.2. Síntesis asimétrica.

La síntesis asimétrica es la transformación de una unidad aquiral en quiral, de forma que los posibles estereoisómeros se obtienen en cantidades desiguales. Al obtenerse dos sustancias con propiedades físicas y químicas similares, la separación de éstas resulta una etapa muy compleja. La alternativa a la separación pasa por evitar la formación del producto indeseado, es decir, desarrollar mecanismos de reacción que den lugar a enantiómeros con distintas proporciones al racemato. Las

posibles alternativas para llevar a cabo la síntesis asimétrica se basan en: el empleo de auxiliares quirales, utilizar reactivos quirales y/o usar catalizadores quirales. [32]

Los **auxiliares quirales** son sustancias capaces de transferir su quiralidad a sustratos aquirales participando en la reacción, pero sin formar parte de los reactivos. Estas sustancias dirigen la formación exclusiva de uno de los enantiómeros del producto final, para ello es necesario que la cantidad de dicho auxiliar quiral sea equivalente a la del sustrato de partida, por lo que el consumo de agentes de inducción quiral es muy elevado, esta alternativa se denomina *síntesis asimétrica no catalítica*.

Los **reactivos quirales**, a diferencia del anterior, forman parte de los reactivos por lo que la quiralidad forma parte del sustrato de reacción y se conserva en el producto de reacción.

Los **catalizadores quirales** introducen la quiralidad en el producto sin participar en la reacción química. El mecanismo se basa en generar una barrera energética entre los dos posibles productos enantioméricos, es decir, permiten obtener como resultado de una reacción un exceso de una de las dos formas enantioméricas sintetizándose en distinta proporción. Este mecanismo es conocido como *síntesis asimétrica catalítica*.

2.3.3. Síntesis asimétrica catalítica.

Como se ha mencionado anteriormente, en este mecanismo, la quiralidad no está en el reactivo utilizado en la reacción sino en una sustancia que actúa como catalizador. De esta forma, una sola molécula quiral de catalizador es capaz de “introducir" quiralidad en millones de moléculas del producto de la reacción.

Las reacciones habituales en este tipo de síntesis son hidrogenación, oxidación, epoxidación, dihidroxilación, hidroformilación, alquilación, sustitución, sulfoxidación, etc. Consisten en la adicción de un reactivo sobre un sustrato, el lugar donde se produce el ataque va a estar condicionado por las posibilidades de acercamiento del catalizador.

Un catalizador asimétrico consta de dos componentes: el centro metálico responsable de la actividad catalítica y el ligando orgánico quiral encargado de incorporar la quiralidad al sustrato. El ligando impide que el centro metálico reduzca la energía de activación del enantiómero no deseado, tal y como se representa en la Figura 17 [32].

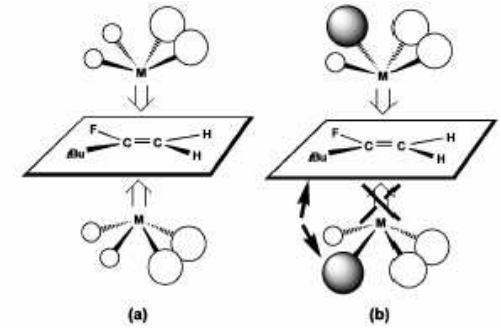

Figura 17. Tipos de mecanismos de una reacción catalítica asimétrica.

En el mecanismo **a** se aprecia como el reactivo puede ser atacado por ambos lados de la molécula por el centro metálico con idéntica probabilidad de productos de reacción y de energía.

En el mecanismo **b** se ve como un grupo del ligando interacciona con el grupo terc-butilo del sustrato debido a su aproximación, es decir, se produce una diferencia energética según el centro metálico ataque por un lado o por otro y como consecuencia hay una distinta probabilidad en la formación de un enantiómero u otro.

En el año 2001 se concedió el Premio Nobel de Química a los profesores W. Knowles, R. Noyori y K. B. Sharpless. Los dos primeros desarrollaron el catalizador (R,R)-DiPAMP para la obtención de un medicamento (L-DOPA) contra el Parkinson. Por otra parte, B. Sharpless desarrolló catalizadores para la epoxidación enantioselectiva de alcoholes alílicos, utilizando un ligando quiral basado en la molécula del ácido tartárico y se conoce como *Catalizador de Sharpless*. La investigación de Sharpless ha originado una gran multitud de investigaciones relacionadas con síntesis asimétricas en el campo de la química orgánica [32]. La estructura del catalizador de Sharpless se basa en la mezcla de tetraisopropóxido de titanio y un derivado del ácido tartárico. En la Figura 18 se muestran las dos posibles configuraciones de este catalizador según las condiciones en las que se encuentre [33]:

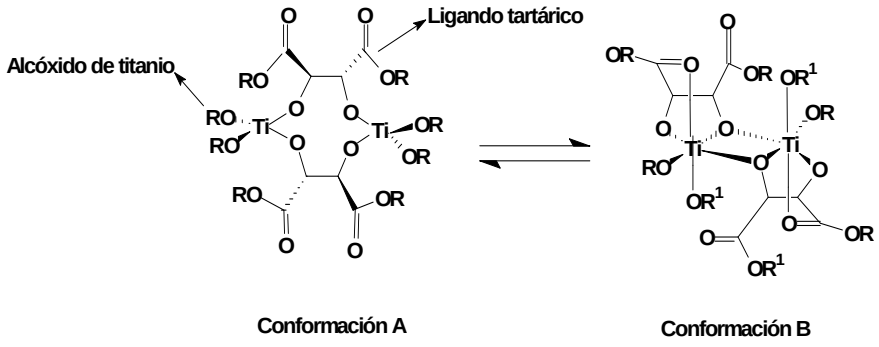

Figura 18. Estructura del catalizador de Sharpless.

La conformación A se produce a temperatura ambiente y se aprecia como el titanio presenta una configuración tetraédrica. La conformación B se da a bajas temperaturas y el titanio con una configuración octaédrica mucho más compacta hace que se produzca un aumento de la actividad estereoespecífica. A bajas temperaturas se forman dos enlaces: uno de ellos entre los oxígenos que coordinan al tartrato y el átomo de titanio y el centro metálico restante; y el segundo coordina a los átomos metálicos con el oxígeno perteneciente al carbonilo de uno de los grupos éster [33].

2.3.4. Heterogeneización de catalizadores quirales.

Los catalizadores homogéneos alcanzan una actividad estereoespecífica del 95-99 % pero presenta un inconveniente determinante, su coste de separación. Esto ha provocado la búsqueda de catalizadores homólogos heterogéneos que al poder separarlos con mayor facilidad, reduciría su coste ya que habría posibilidad de reutilizarlos [32, 33].

La heterogeneización de estos catalizadores se realiza fijando el ligando quiral en el soporte sólido [34]. Hoy en día, estos procesos no presentan actividad estereoespecífica tan alta como la de los catalizadores homogéneos, pero se están desarrollando nuevas técnicas de síntesis y nuevos catalizadores con muy buenos resultados.

A la vista de todos los conocimientos expuestos en esta introducción y viendo los materiales organosilíceos quirales que se han sintetizados en la actualidad, cabe destacar dos ideas principales: la importancia de heterogeneizar los catalizadores asimétricos para una fácil recuperación del mismo, economizando así el proceso y reduciendo la contaminación generada, así como la relevancia de utilizar sólidos para la heterogeneización con estructuras de tamaño de poro superior a la de los materiales tipo MCM-41 que permitan trabajar con reactivos más voluminosos, como son la mayoría de los involucrados en las reacciones del ámbito de la química fina. En el presente trabajo de investigación se intentará proporcionar propiedades enantioselectivas a un material puramente organosilíceo con un ordenamiento tipo SBA-15, pero a diferencia del resto de materiales ChiMOs, se realizará de forma “in situ” o en una etapa, es decir, la formación del precursor organosilíceo quiral se produce en el mismo medio de síntesis, incorporándose así a la estructura organosilícea, este sería un método novedoso y permitiría obtener unas mejores propiedades texturales y catalíticas que sus homólogos con estructuras tipo MCM-41.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal la incorporación del ligando quiral del catalizador homogéneo de Sharpless en la estructura de un material híbrido orgánico-inorgánico PMO con estructura tipo SBA-15. Para esto se propone una metodología novedosa ya que se pretende formar el bis-organosilano quiral a incorporar en las paredes del catalizador al mismo tiempo que se forma la matriz del catalizador.

Para llegar a esta finalidad el presente trabajo de investigación se ha estructurado de la siguiente manera:

1. *Síntesis de materiales silíceos tipo SBA-15:* se estudiarán las propiedades texturales y estructurales de catalizadores sintetizados con una fuente de silicio inorgánica mediante distintos procedimientos con el objetivo de tener un material de referencia con los que comparar el resto de catalizadores híbridos sintetizados.

2. *Síntesis de materiales organosilíceos PMO:* Se estudiará la incorporación de BTSE como fuente de silicio en los materiales con estructura tipo SBA-15 utilizando para ello un procedimiento de síntesis en medio ligeramente ácido y otro con pH de síntesis de elevada acidez, similar al utilizado para la síntesis del material SBA-15 puramente silicio. El objetivo es optimizar el método de síntesis que posteriormente se utilizará para incorporar el bis-organosilano quiral a la estructura del catalizador.

3. *Síntesis de materiales PMO quirales*. Una vez optimizado el método de síntesis para los PMO no quirales se procederá a la integración de un ligando organosilíceo quiral, un derivado del ácido tartárico en las paredes del material. Este bis-organosilano se va a sintetizar mediante la reacción de transamidación entre el 2,3,Dimetil-ortoisopropilideno L-tartrato, precursor de quiralidad, y el N-metilaminopropiltrimetoxisilano, fuente de silicio, en el mismo medio ácido de síntesis del PMO.

4. *Caracterización de los materiales sintetizados:* todos los catalizadores sintetizados, serán caracterizados a través de distintas técnicas de análisis, de esta forma se determina las propiedades que posee cada material sintetizado y las diferencias que

presentan con el resto de catalizadores. Las técnicas de caracterización empleadas son: Isotermas de Adsorción-Desorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si y ^{13}C (RMN), Análisis Elemental de HCNS, Termogravimetría (TGA) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

5. *Estudio de la actividad catalítica de materiales ChiMO:* Los catalizadores con la funcionalidad quiral incorporada se someterán a una reacción de sulfoxidación asimétrica de tioanisol, empleando como agente oxidante hidroperóxido de cumeno. Así se estudiará el rendimiento a sulfóxido y el exceso enantiomérico de dicha reacción, lo que permitirá comprobar la actividad enantioselectiva de los catalizadores sintetizados.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1. MATERIALES EMPLEADOS.

4.1.1. Materiales líquidos.

Tabla 2. Productos químicos líquidos.

NOMBRE	FÓRMULA	P.Molec	Densidad (g/mL)	Proveedor	Aplicación
Ácido clorhídrico 35%	HCl	36,46	1,19	Scharlau	Medio de síntesis SBA-15
Tetraetil-ortosilicato 98%,(TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	0,934	Aldrich	Fuente de silíceo
Bistrietoxisilil etano 96%,(BTSE)	$C_{14}H_{34}O_6Si_2$	354,6	0,958	Aldrich	Fuente de silíceo
Bistrietoxisilil metano 97%	$C_{13}H_{32}O_6Si_3$	340,56	0,974	ABCR	Fuente de silíceo
Dimetil 2, 3- O-isopropiliden-L-tartrato 97%, (DMT)	$C_9H_{14}O_6$	218,21	1,19	Aldrich	Ligando quiral
N-metilaminopropiltrimetoxisilano	$C_7H_{19}NO_3$	193,32	0,978	ABCR	Agente silanizante
Etanol 96%	C_2H_5OH	46,07	0,81	Scharlau	Disolvente
Metanol	CH_3OH	32,04	0,79	Scharlau	Disolvente
Tolueno 99,7%	C_7H_8	92,14	0,864	Diedel- de Haen	Disolvente
Diclorometano	CH_2Cl_2	84,93	1,32	Scharlau	Disolvente
Cloroformo deuterado	$CDCL_3$			Scharlau	Disolvente RMN de líquidos
Hidroperóxido de cumeno 80%, (HPC)	$C_6H_5C(CH_3)_2OOH$	152,2	1,03	Aldrich	Agente oxidante
Tioanisol	C_7H_8S	124,21	1,057	Aldrich	Reactivo
Tetra-isopropóxido de titanio	Ti $(OiPr)_4$			Aldrich	Fase activa del catalizador
n-Heptano 99%	C_7H_{16}	100,21	0,68	Scharlau	Disolvente
n-Hexano	C_6H_{14}	86,15		Scharlau	Disolvente
Ácido trifluoroacético ≥98%	$C_2HF_3O_6$	114,02	1,48	Aldrich	Desprotección del tartrato
Isopropanol	C_3H_8O	60,1	0,78	Scharlau	Disolvente

4.2.1. Materiales gaseosos.

Tabla 3. Productos químicos gaseosos.

NOMBRE	FÓRMULA	P.Molecular	Proveedor	Aplicación
Nitrógeno	N_2	14	Air liquid	Inertizador de atmósfera

4.2.1. Materiales sólidos.

Tabla 4. Productos químicos sólidos.

NOMBRE	FÓRMULA	P.Molecular	Proveedor	Aplicación
Pluronic P123	$C_5H_{14}O_4$	5000	Aldrich	Surfactante
Resina de poliestireno (amberlita)			Supelco	Fase cromatográfica
Tamiz molecular (pellets)			Aldrich	Desecante
Metil fenil sulfóxido	C_7H_8OS		Aldrich	Curva de calibrado
Bromuro potásico	KBr	119,002	Aldrich	Reactivo para ensayo IR
Cloruro potásico	KCl	74,56	Scharlau	Catalizador de reacción

4.2. SÍNTESIS DE MATERIALES SILÍCEOS Y ORGANOSILÍCEOS CON ESTRUCTURA PMO TIPO SBA-15.

4.2.1. Síntesis de materiales mesoporosos en medio ligeramente ácido.

La síntesis de materiales mesoporosos en medio ligeramente ácido se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Won-Jei Cho y col. [35], en el que se distinguen dos etapas diferenciadas: hidrólisis y condensación. Se realiza una hidrólisis previa del tetraetilortosilicato (TEOS) en la cantidad mínima de una disolución de HCl a pH = 2,8 seguida de una condensación a 40 ºC en la que se añade la fuente de silicio sobre la disolución del surfactante (P123).

Las proporciones molares de este método de síntesis son 1TEOS / $8.0248 \cdot 10^{-3}$P123/ 2.711HCl/ 93.294H_2O. Esta metodología se aplica para los materiales silíceos, teniendo en cuenta para los materiales híbridos orgánicos- inorgánicos que los moles totales de silicio introducidos deben permanecer constantes. Como precursor orgánico se va a emplear Bis-trietoxisilil etano, conocido como BTSE, esta molécula posee dos átomos de silicio en su estructura a diferencia del TEOS.

4.2.1.a. Síntesis de materiales mesoporosos siliceos.

El procedimiento de síntesis se lleva a cabo de la siguiente forma: por un lado, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se pesan 2,03 g de P123, al que se le añade 85 g de agua desionizada y se agita suavemente hasta su completa disolución, 6 horas aproximadamente. Por otro lado, se realiza la prehidrólisis de la fuente de silicio en un matraz de fondo redondo de 100 mL, donde se

pesan 10,54 g de TEOS y se añade 5 g de HCl a pH = 2,8 y se somete a agitación moderada durante 5 horas. A continuación, se procede a la etapa de condensación, donde se vierte el matraz de la fuente de silicio hidrolizada sobre el surfactante, esta mezcla debe realizarse a 40 ºC y con agitación fuerte durante 4 horas.

Después, el líquido resultante se pasa a una botella de vidrio cerrado herméticamente y se somete a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 110 ºC durante veinticuatro horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la muestra, se filtra en una placa de vidrio y posteriormente se lava con agua desionizada y etanol y se deja secar a temperatura ambiente, tal y como se muestra en al Figura 19.

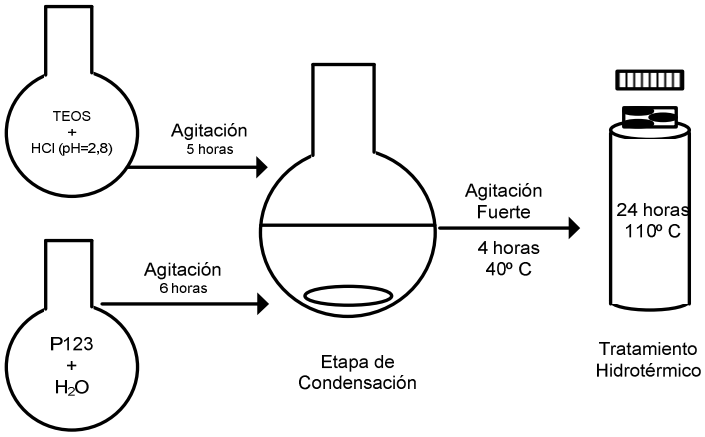

Figura 19. Esquema del método de síntesis de materiales SBA-15 en ,medio ligeramente ácido.

Por último, el sólido obtenido se deposita en un plato de porcelana y se somete a un proceso de calcinación durante 6 horas con una rampa de calefacción de 1 ºC/min hasta 500ºC.

4.2.1.b. Síntesis de materiales mesoporosos híbridos orgánicos-inorgánicos.

Cuando se sintetizan materiales híbridos, el BTSE no se añade hasta transcurridos 15 minutos de la etapa de condensación, como la matriz del compuesto es inorgánica-orgánica no se realiza un proceso de calcinación para eliminar el surfactante sino se procede a un proceso de extracción a reflujo con etanol durante 24 horas (2 gramos de material por cada 250 mL etanol). Por último, se filtra a vacío en una placa porosa, se lava con agua y etanol y se deja secar a temperatura ambiente.

En el caso de los materiales con 100 % de BTSE como fuente de silíceo, el procedimiento es similar pero en esta ocasión, el BTSE se somete a la etapa de hidrólisis, y para extraer el surfactante se realiza el proceso de extracción como se ha explicado anteriormente.

4.2.2. Síntesis de materiales mesoporosos en medio altamente ácido.

4.2.2.a. Síntesis de materiales mesoporosos puramente silicios.

La síntesis de estos materiales se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Zhao y col [3] para materiales silíceos. En primer lugar, se pesan 4 g de Pluronic P123 en un matraz de fondo redondo de 250 mL, se añaden 125 mL de HCl 1,9 N y se deja a temperatura ambiente con agitación suave hasta completa disolución, entre 6 y 8 horas. A continuación, se calienta hasta 40 ºC, una vez alcanzada esta temperatura se añaden 8,58 g de TEOS y se deja agitar durante veinte horas. Después, la muestra se pasa a una botella de vidrio cerrada herméticamente y se somete a un tratamiento de envejecimiento en estufa a 110 ºC durante veinticuatro horas. Transcurrido este tiempo, se procede a filtrar a vacío el producto obtenido en una placa porosa, se lava con agua desionizada y etanol y se deja secar a temperatura ambiente, tal y como se muestra en la Figura 20

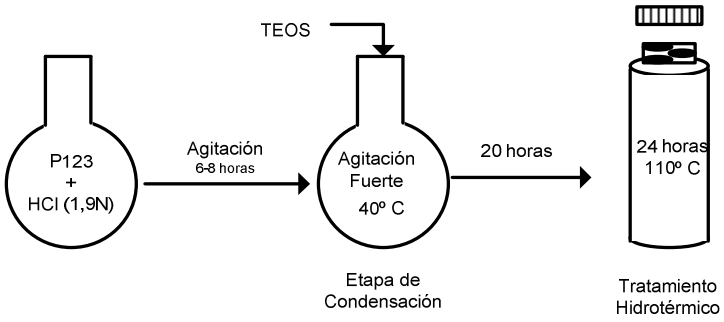

Figura 20. Esquema del método de síntesis de materiales SBA-15 en medio ácido.

Por último, una vez seco se procede a la eliminación del surfactante mediante un proceso de calcinación durante 5 horas con una rampa de calefacción de 1,8 ºC/min hasta 550ºC.

4.2.2.b. Incorporación del precursor orgánico en la matriz silícea.

Para la síntesis de catalizadores organosilíceos se mantienen constantes las relaciones molares descritas para la obtención de materiales silíceos siguiendo esta metodología, teniendo en cuenta que una molécula de TEOS contiene un átomo de silicio y el BTSE dos átomos.

Para los catalizadores organosilíceos, el BTSE se añade una hora mas tarde a la adición del TEOS, manteniéndose constante el número de moles totales de silicio, por lo que el tiempo de hidrólisis total es de veintiuna horas a 40 ºC. Después se somete al tratamiento de envejecimiento y su posterior filtración como se ha explicado anteriormente. Por ultimo, se elimina el surfactante mediante un proceso de extracción a reflujo con etanol durante 20-22 horas, se filtra, se lava y se deja secar a temperatura ambiente.

Para los catalizadores con fuente de silicio 100 % BTSE, el proceso es el mismo que para los materiales mesoporosos inorgánicos con la diferencia que la eliminación del surfactante se realiza mediante un proceso de extracción, ya que con la calcinación se eliminaría la matriz orgánica.

4.3. SÍNTESIS DE MATERIALES PMOs quirales (ChiMOs).

La síntesis de los catalizadores quirales se realiza mediante los dos métodos descritos anteriormente con alguna modificación tal y como se describe a continuación. En esta síntesis, se produce la incorporación de derivados tartáricos que son los responsables de aportar la quiralidad a los catalizadores sintetizados. El ligando quiral se forma mediante una reacción de transamidación entre el 2,3-Dimetil-ortoisopropilideno L-tartrato, que aporta la función quiral, y el N-metilaminopropiltrimetoxisilano, que es la fuente de silicio, realizándose esta reacción catalizada por el pH ácido del medio de síntesis, siendo por tanto una formación in-situ del bis-organosilano quiral que se pretende incorporar. La Figura 21 muestra la estructura del precursor organosilíceo quiral formado en el propio medio de síntesis del material híbrido mesoestructurado.

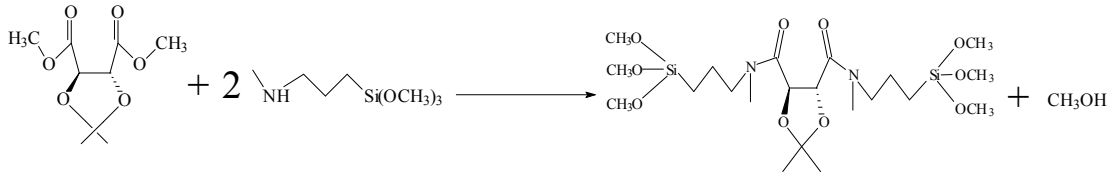

Figura 21. Reacción de transamidación.

4.3.1. Síntesis de materiales ChiMO en medio ligeramente ácido.

El procedimiento seguido es similar al desarrollado en el apartado 4.2.1. con la diferencia que en esta síntesis se utilizan dos fuentes de silicio, BTSE o TEOS como fuente de silicio no quiral que formaría la matriz silicia del catalizador y una transamida bis-silanizada que presenta

quiralidad. Al igual que ocurría con el BTSE, el ligando quiral incorporado contiene dos átomos de silicio en cada átomo del mismo, y entre los dos compuestos que participan en la reacción de transamidación se debe mantener la estequiometría de la reacción 1:2 (2,3,Dimetil-ortoisopropildeno L-tartrato: N-metilaminopropiltrimetoxisilano). De modo que el número total de moles de silicio que se utiliza en la síntesis son $5{,}06 \cdot 10^{-2}$ moles, y este debe ser constante en cada uno de los materiales que se sintetizan con distinta proporción de los precursores de silicio.

La diferencia con respecto a los materiales silíceos y organosilíceos desarrollados en este método, es que en la etapa de condensación se añade el precursor quiral. Una vez añadido, se deja a alta agitación durante 4 horas, por lo que el proceso de condensación es de cinco horas. La extracción del surfactante se realiza mediante extracción a reflujo con etanol, ya que el precursor quiral es un compuesto de naturaleza orgánica.

4.3.2. Síntesis de materiales ChiMO en medio altamente ácido.

El procedimiento es idéntico al descrito por Zhao y col. [3] para materiales silíceos tipo SBA-15 manteniéndose las proporciones molares 1Si / $1{,}674 \cdot 10^{-2}$P123 / 5,7206HCl / 157,5314H_2O, como se ha descrito en el apartado 4.2.2. Al igual que en las síntesis en medio ligeramente ácido, la base matricial del catalizador va estar formado por TEOS o por BTSE, y sobre él se añade el ligando quiral.

La diferencia a la hora de desarrollar estos materiales reside en la etapa de condensación, en la que se añade la cantidad deseada de TEOS o BTSE (según la base de silicio que se quiera tener en el catalizador) y a la hora se realiza la incorporación del ligando quiral (la cantidad que se adiciona viene definida según la composición del material que se pretende obtener), y se deja agitar veinte horas. La eliminación del surfactante se realiza mediante una extracción a reflujo con etanol durante 20-22 horas.

Con el fin de obtener un mejor ordenamiento mesoscópico en los materiales organosilíceos quirales con precursor BTSE, se procedió a estudiar el efecto de la adición de sales inorgánicas en el medio de síntesis. En este caso, se emplea el cloruro potásico, utilizado por Zhang y col.[29] para la síntesis de materiales mesoporosos organosiliceos quirales con binol como precursor quiral.

Como se describe en sus estudios, se adiciona 3,49 g de cloruro potásico por cada 0,55 g de P123, añadiéndola una vez que ha sido disuelto el surfactante (P123). A partir de aquí, el método de síntesis de los materiales es el mismo que el explicado anteriormente.

4.4. DESPROTECCIÓN DE CATALIZADORES PMOs QUIRALES.

La síntesis de los catalizadores se lleva a cabo utilizando como precursor quiral dimetil tartrato cuyos grupos –OH están protegidos con un grupo isopropiliden para evitar posibles reacciones laterales. Estos grupos hidroxilos quirales son los responsables de proporcionar las propiedades enantioselectivas a los materiales porosos sintetizados.

Para llevar a cabo la reacción de desprotección, en un matraz de fondo redondo se añaden las siguientes proporciones: 18,75 g de ácido trifluoroacético (TFA) y 56,25 g de una mezcla al 50 % en volumen de metanol y diclorometano, por cada gramo de catalizador a desproteger.

A continuación, se incrementa la temperatura a 40 ºC y se deja 3 días en atmósfera inerte con refrigeración de agua y baja agitación. Por último, la muestra se deja enfriar y se filtra a vacío, mediante una placa filtrante, para así obtener el catalizador desprotegido.

4.5. TEST CATALÍTICO: REACCIÓN DE SULFOXIDACIÓN ASIMÉTRICA DE TIOANISOL.

Los materiales ChiMO sintetizados se someten a un ensayo catalítico para comprobar el comportamiento enantioselectivo del mismo. Para ello se realiza la reacción test de sulfoxidación enantioselectiva del tioanisol con hidroperóxido de cumeno (HPC) como oxidante y tetraisopropóxido de titanio como fase activa catalítica. La reacción de oxidación del tioanisol se muestra en la Figura 22:

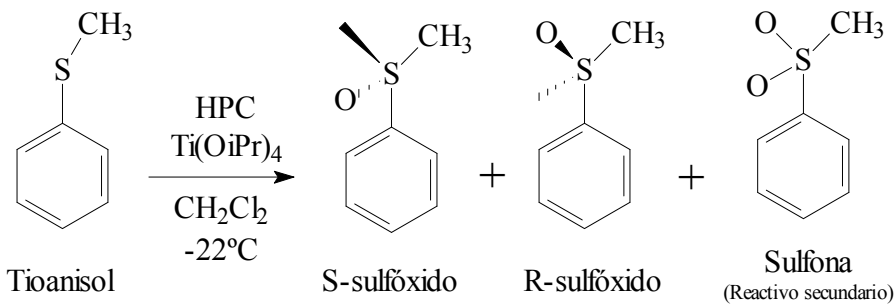

Figura 22. Reacción de oxidación de tioanisol

Las condiciones de operación en las que se desarrolla esta reacción en fase homogénea son las que se describen a continuación, y son los resultados obtenidos de trabajos anteriores desarrollados en el G.I.Q.A [36].

1. Relación molar $Ti(OiPr)_4$ / Tartrato = 1:4
2. Relación molar $Ti(OiPr)_4$ / Isopropanol = 1:8
3. Relación molar $Ti(OiPr)_4$ / Tioanisol = 1:10
4. Relación molar $Ti(OiPr)_4$ / HPC = 1:20
5. Temperatura = -22 ºC
6. Disolvente: diclorometano anhidro.

La reacción se realiza en un reactor encamisado provisto de agitación, mediante una placa de agitación y un agitador magnético. El reactor está acoplado a un sistema de refrigeración Julabo FP-50 que permite la programación de la temperatura mediante un sistema de refrigeración con polietilenglicol y agua. La boca del reactor está provista de dos tomas: una por la que se introduce nitrógeno mediante un borboteador para que el medio de reacción esté totalmente inertizado, y otra por la que se toman las muestras, cerrada durante la operación mediante un septum para evitar cualquier contacto del medio de reacción con la humedad ambiente. En la Figura 23 se muestra la instalación experimental utilizada para las reacciones.

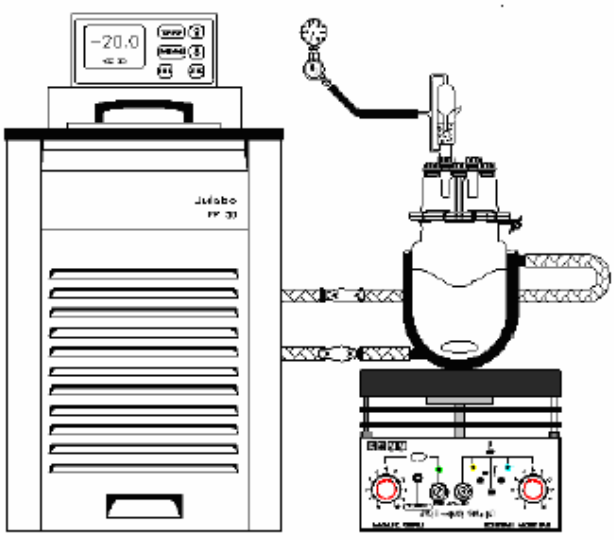

Figura 23. Instalación experimental del reactor catalítico.

El procedimiento seguido para poner en marcha la reacción es el siguiente: se carga el reactor con el tamiz molecular previamente activado (24 horas a 250 ºC y vacío) y a los 30 minutos

se añade la cantidad correspondiente de catalizador previamente activado (24 horas a 120 ºC y vacío) en 15 mL de diclorometano previamente destilado.

Después de 15 minutos, se añade la fase activa del catalizador $Ti(OiPr)_4$ y se deja agitándose durante 30 minutos. A continuación se adiciona la cantidad correspondiente de isopropanol y se disminuye la temperatura hasta -20 ºC, se deja enfriar durante 90 minutos. Transcurrido ese tiempo, se añade el tioanisol y a los 15 minutos se adiciona el hidroperóxido de cumeno, este tiempo se toma como tiempo cero de la reacción.

Se toman muestras de la reacción a los 60 min, 240 min y a las 24 horas de reacción. Se diluye la muestra tomada en proporción 1:5 (V:V) con N-heptano. Por último, se inyecta en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución con una columna quiral (modelo Pro-Star, de Varian). De esta manera, se puede observar la evolución de los productos de reacción y calcular el exceso enantiomérico conseguido, así como el rendimiento de la reacción:

- Exceso enantiomérico:

$$e.e.(\%) = \frac{A_{R.R} - A_{S.S}}{A_{R.R} + A_{S.S}} \cdot 100 \qquad \textbf{Ecuación 1}$$

- Rendimiento de la reacción hacia sulfóxido:

$$\eta = -115{,}57 \cdot \left(\frac{A_{S.S} + A_{R.R}}{A_{S.S} + A_{R.R} + A_{Tioanisol}} \right)^2 + 213{,}7 \cdot \left(\frac{A_{S.S} + A_{R.R}}{A_{S.S} + A_{R.R} + A_{Tioanisol}} \right)^2 + 1{,}1117 \qquad \textbf{Ecuación 2}$$

Siendo $A_{R,R}$ y $A_{S,S}$ las áreas de pico de cada uno de los enantiómeros, y $A_{Tioanisol}$ el área del pico de tioanisol. La ecuación para el cálculo del rendimiento de la reacción ha sido obtenida mediante una curva de calibrado anteriormente realizada, los cálculos para obtener dicha curva se detallan en el Apéndice de este trabajo.

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

4.6.1. Adsorción/Desorción de Nitrógeno.

Esta técnica se emplea para la determinación de las propiedades texturales de los materiales como son la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro medio. Estas

propiedades se determinan mediante la cantidad de N_2 absorbido para distintas presiones parciales a la temperatura de 77 K.

Para realizar dicho análisis de forma correcta es necesario desgasificar previamente la muestra en atmósfera inerte utilizando un programa de temperaturas, que para materiales mesoporos tipo SBA-15 es:

- 90 ºC a 20 ºC/min durante 30 minutos.
- 200 ºC a 20 ºC/min durante 240 minutos.

Posteriormente, se dosifica las cantidades adecuadas de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximadamente el punto de saturación ($P/P_0 = 0.995$).

Las isotermas a 77 K se obtiene con el equipo Micrometrics Tristar 3000 y los métodos empleados en el análisis son los siguientes:

- Brunauer, Emmet y Teller (BET) para determinar la superficie específica del sólido.
- Barret, Joyner y Halenda (BJH) para determinar la distribución de tamaño de poro.
- Harkins y Jura, para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida.

4.6.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporosos ya que indica la presencia o no de ordenamiento mesoscópico.

La técnica se basa en la Ley de Bragg que permite calcular los espaciados interplanares correspondientes a los principales picos de difracción detectados. Las señales de difracción obtenidas se recogen en forma de picos con una determinada posición, anchura y área. La intensidad de cada una de estas señales dependerá de la concentración que exista de la fase cristalina a la que corresponde, ya que ésta genera la reflexión. Las ecuaciones necesarias para calcular la distancia interplanar, la distancia entre poros y el espesor de la pared de los materiales son las siguientes:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \cdot Sen\theta} \qquad \textbf{Ecuación 3}$$

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \qquad \textbf{Ecuación 4}$$

$$e = a_0 - D_p \qquad \textbf{Ecuación 5}$$

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un equipo Philips X´PERT MPD empleando radiación monocromática CuKα, con una longitud de onda de 1,54 Å. El tamaño de paso fue de 0,03º con un tiempo de acumulación por paso de 5 segundos para un barrido de ángulos 2θ de 0,5-5º.

4.6.3. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que va a permitir analizar cualitativamente la incorporación de la tartramida a la estructura del catalizador. Para la obtención de los espectros de infrarrojos se ha empleado un espectrofotómetro modelo ATI MATTSON Infinity Series FT-IR. Los análisis se realizaron mediante el método del buffer de bromuro potásico anhidro con una concentración del 1 % en peso del material sintetizado.

El espectrofotómetro cuenta con una transformada de Fourier que interpreta el interferograma sónico barriendo frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1}.

4.6.4. Análisis Elemental (HCNS).

La técnica de análisis químico elemental permite la determinación del contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en muestras sólidas. Los análisis se realizan en un analizador elemental CHNOS modelo Vario EL III de Elementar Analysensysteme GMBH. El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra, que transforma todos los compuestos presente en productos de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (He, Q_{HE} = 250 mL/min), separados en columnas específicas y finalmente desorbidos térmicamente.

Por último, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

4.6.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud

de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, éstos pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Ámgstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

4.6.6. Análisis Tervogravimétrico (TGA).

Este tipo de análisis permite determinar, por tratamiento térmico controlado en una termobalanza, las pérdidas de peso que experimenta un sólido con la temperatura debido a los compuestos que se van desorbiendo, descomponiendo o quemando, si hay oxígeno presente.

El fundamento de la técnica consiste en someter una muestra, de peso conocido, a una rampa de calefacción controlada bajo atmósfera oxidante (aire u oxígeno), registrando la evolución del peso con la temperatura. Las pérdidas de peso obtenidas, y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas. El equipo empleado fue un DSC-TGA modelo Star System, de METTLER TOLEDO.

El mismo equipo de termogravimetría permite realizar el análisis diferencial de temperatura (DTA). Este análisis consiste en medir la diferencia de temperaturas entre la muestra, sometida al proceso térmico, y un patrón estable, que no sufre cambios a lo largo del proceso térmico. Esta diferencia de temperaturas es registrada para obtener la correspondiente curva DTA, que puede presentar máximos y/o mínimos. Los máximos indican la existencia de un proceso exotérmico ($\Delta T>0$) mientras que los mínimos correspondes a procesos endotérmicos ($\Delta T<0$).

4.6.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si y ^{13}C (RMN).

Los espectros de RMN de ^{29}Si permiten determinar la relación de especies condensadas/no condensadas, aportando información estructural acerca del soporte silíceo mesoporoso. Los espectros de RMN de ^{13}C permiten determinar la naturaleza de los grupos orgánicos incorporados

sobre la estructura silícea. Los análisis se realizaron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución, de la casa comercial VARIAN, con intensidad de campo de 9,4 Tesla.

En los espectros de RMN de ^{29}Si aparecen dos tipos de señales, Q y T, cada una de las cuales se corresponde con una especie determinada, en función de los distintos valores de desplazamiento químico (δ).

4.6.8. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

El equipo empleado es un cromatógrafo de líquidos Varian Prestar el cual incluye un detector de fotodiodos modelo Prestar 330 con una lámpara de deuterio como fuente y con un sistema óptico que provoca la dispersión de la luz con una alta resolución en el UV en rango 200-600 nm.

Existen fases estacionarias quirales para HPLC de manera que se puede producir la separación directa de los enantiómeros. Para ello es necesario que se produzcan tres interacciones simultáneas entre la fase estacionaria quiral y al menos uno de los enantiómeros y además que una de estas interacciones guarde relación con la estereoquímica del compuesto en el centro estereogénico. La gran mayoría de las fases estacionarias quirales se han obtenido inmovilizando compuestos quirales sobre la superficie de un material inerte, generalmente una sílice modificada.

Las condiciones de análisis empleadas son:

- Fase móvil: n-heptano/ isopropanol 89:11
- Caudal: 1.5 mL/min.
- Volumen de inyección 20 μL.
- Tiempo de elusión: 35 min.

Como fase estacionaria de análisis se ha empleado una columna empacada quiral, concretamente una columna (S,S)-Whelk-01, enlazada covaléntemente a sílice. Las dimensiones de la columna son:

- Longitud: 25 cm.
- Diámetro: 4,6 mm.
- Tamaño de partícula: 5 μm.
- Tamaño de poro: 100 Å.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es sintetizar un PMO quiral que incorpore el ligando asimétrico de Sharpless en su estructura. Para ello, se va a seguir una metodología fácil y novedosa de síntesis, que se basa en la formación del bis-silano quiral y de la mesoestructura en una sola etapa, comparada con las clásicas metodologías en dos etapas que se recogen en bibliografía. Se intentará utilizar BTSE como fuente de silicio en lugar de TEOS, de esta forma el material será puramente orgánico, siendo más hidrófobo y como consecuencia se favorecería la reacción asimétrica de sulfoxidación, utilizada como test catalítico para estudiar la actividad del catalizador. En primer lugar se estudiaron las variables de síntesis de un material PMO con BTSE como fuente de silicio para fijar las condiciones óptimas de síntesis, buscando el material con mejores propiedades texturales y estructurales, fijadas estas condiciones óptimas se procedió a sintetizar materiales integrando el bis-silano quiral en su estructura mesoporosa.

En el presente capítulo se muestra el análisis e interpretación de los resultados obtenidos mediante las técnicas instrumentales descritas en el apartado de procedimiento experimental. La presentación de los resultados se va a estructurar según el método de síntesis utilizado para preparar los materiales PMO quirales:

1. Síntesis y caracterización de materiales PMO tipo SBA-15 en medio débilmente ácido, estudiándose como afecta la sustitución de TEOS por BTSE como fuente de silicio, así como la incorporación de una fuente de silicio que presenta quiralidad dando lugar a materiales tipo ChiMO's.

2. Síntesis y caracterización de materiales PMO tipo SBA-15 en medio ácido, siguiendo un método análogo al descrito por Zhao y col. [3], haciendo un estudio de variables de síntesis para lograr materiales tipo ChiMO's con elevado ordenamiento estructural.

3. Reacción test de sulfoxidación asimétrica: se realizó una optimización de las condiciones de la reacción de sulfoxidación asimétrica del tioanisol para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PMO QUIRALES EN MEDIO DÉBILMENTE ÁCIDO.

Este método de obtención de materiales PMO con estructura tipo SBA-15 consiste en la hidrólisis previa de la base de Silicio en la cantidad mínima de una disolución de ácido clorhídrico siguiendo la metodología desarrollada en el apartado de procedimiento experimental. Se han sintetizado materiales con distintas fuentes de silicio para comparar su efecto sobre las propiedades de los materiales. A continuación se describen los resultados obtenidos en tres bloques en función del origen de la base de Silicio empleada:

- Síntesis y caracterización de materiales PMO's con estructura SBA-15 utilizando mezclas de TEOS y BTSE como fuente de silicio.
- Síntesis y caracterización de materiales PMO's tipo SBA-15 utilizando BTSE como fuente de silicio.
- Síntesis y caracterización de materiales ChiMO's utilizando mezclas de BTSE y una tartramida quiral bis-silanizada como fuente de silicio.

5.1.1. Síntesis y caracterización de materiales PMO con estructura SBA-15 utilizando mezclas de TEOS y BTSE como fuente de silicio.

En primer lugar, se realizó un estudio de las propiedades texturales de los materiales sintetizados con distintas proporciones de TEOS y BTSE en el medio de síntesis, con el objetivo de observar el efecto del precursor organosilíceo en el ordenamiento de este tipo de materiales. En la síntesis, se llevó a cabo la hidrólisis del TEOS con ácido clorhídrico a pH 1,75, seguida de una etapa de co-condensación a 40 ºC.

La incorporación de BTSE se realiza de forma que el número de moles de silicio totales se mantenga constante con respecto al método bibliográfico, manteniendo las siguientes proporciones molares 1Si / $8.02 \cdot 10^{-3}$P123/ 2.71HCl/ 93.29H_2O. En la Figura 24 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 así como la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados con proporciones entre 0-100 % de BTSE en el medio de síntesis.

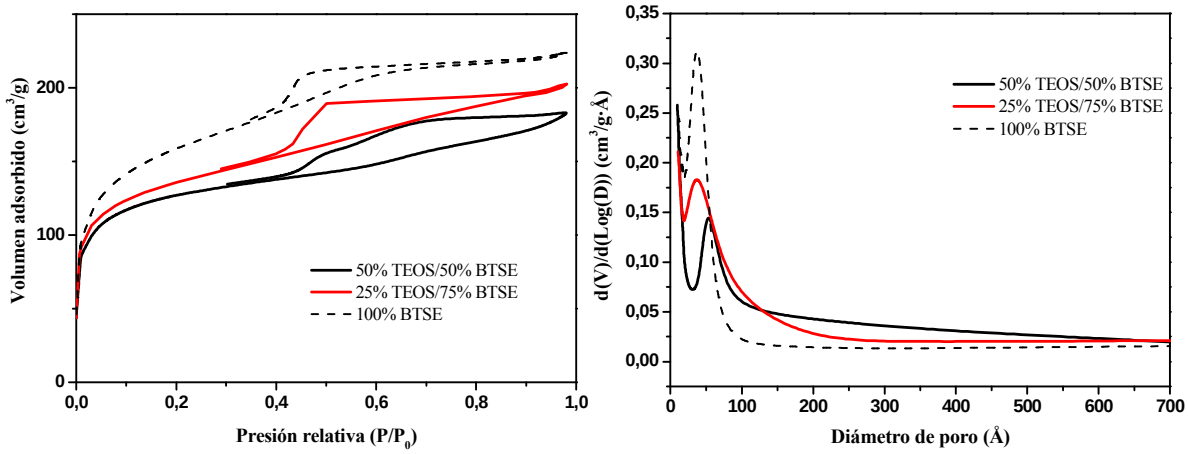

Figura 24. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados con 25, 50 y 100 % de BTSE en el medio de síntesis.

Según la clasificación de la IUPAC, la forma de las isotermas observadas en la Figura 24 son de tipo IV, características de materiales mesoporosos, la distribución de tamaño de poro es estrecha por lo que es un material estructurado y el valor obtenido de tamaño de poro medio descarta otro tipo de estructuras por lo que se puede afirmar que se han sintetizado materiales con estructura tipo SBA-15 [37]. En la Tabla 5 se resumen las propiedades texturales obtenidas a partir del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno para estos materiales.

Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales PMO con distinta incorporación de BTSE.

Base de Silicio	HCl	S_{BET} (m^2/g)[a]	D_p(Å)[b]	V_p(cm^3/g)[c]
50%Teos,50%BTSE	pH= 1,75	443,07	55	0,28
25%Teos,75%BTSE	pH= 1,75	474,48	37	0,31
100%BTSE	pH= 1,75	562,64	34	0,34

a: Obtenido mediante BET; b: Calculado por el método BJH; c: Volumen total del poro a P/P0 = 0.963

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 5, se aprecia como a medida que se forma la estructura de los materiales con mayor concentración de BTSE aumenta el volumen y la superficie de poro debido a que presenta menor diámetro de poro, es decir, la introducción de BTSE en la estructura hace que el material disponga de mayor número de poros, siendo éstos más pequeños, aumentando así la superficie específica del material.

5.1.2. Síntesis y caracterización de materiales PMO´s tipo SBA-15 con BTSE como fuente de silicio.

A continuación, se procedió a estudiar la influencia de la adición de una fuente de silicio 100 % orgánica en las propiedades de los sólidos sintetizados con un procedimiento análogo al utilizado en el apartado anterior. En la metodología de síntesis desarrollada a continuación se realizó la prehidrólisis del BTSE con ácido clorhídrico a distintos valores de pH. Las cantidades añadidas son estequiométricamente las mismas que las de los materiales mesoporosos descritos en el apartado 4.2.1.b del procedimiento experimental.

Se sintetizaron dos catalizadores con BTSE como fuente de silicio: en uno se empleó HCl a pH 1,75 y en otro se empleó a pH 2,8, como en el método original para materiales silíceos [35].

En la Figura 25 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados:

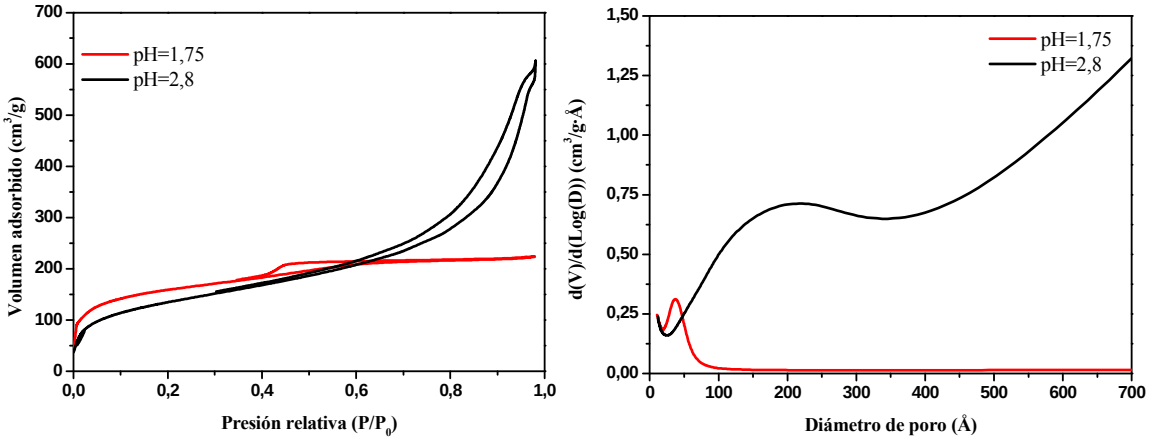

Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro de material PMO con BTSE como fuente de silicio.

En la Figura 25 se puede observar que el material sintetizado con HCl a pH 2,8 presenta un ordenamiento muy heterogéneo a diferencia del material sintetizado a pH más ácido, tal y como muestra la anchura de la distribución de tamaño de poro obtenida y la forma de la isoterma, confirmándose así la influencia de la acidez del medio de síntesis en el ordenamiento de los materiales con estructura SBA-15.

En la Figura 26 se representa el difractograma de Rayos X de los PMO´s sintetizados, de esta manera se puede estudiar su ordenamiento mesoscópico.

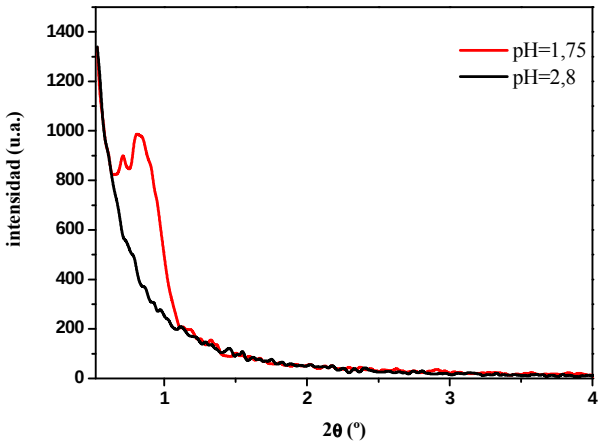

Figura 26. Espectros DRX de los PMO en medio ligeramente ácido con BTSE como fuente de silicio.

En la Figura 26, se ve que el materal con HCl a pH=2,8 no presenta ordenamiento mesoscópico, mientras que con pH=1,75 aparece un pico de difracción a bajo ángulo (2·θ=0,8-1) correspondiente a la difracción de la familia de planos (1,0,0), pico característico de los materiales tipo SBA-15, confirmándose así que la acidez del medio de síntesis del material sintetizado con HCl a pH 2,8 no es suficiente para lograr un material ordenado.

El espectro de infrarrojos realizado a los PMO's sintetizados permitió la identificación de los enlaces característicos de los materiales tal y como se muestra en la Figura 27.

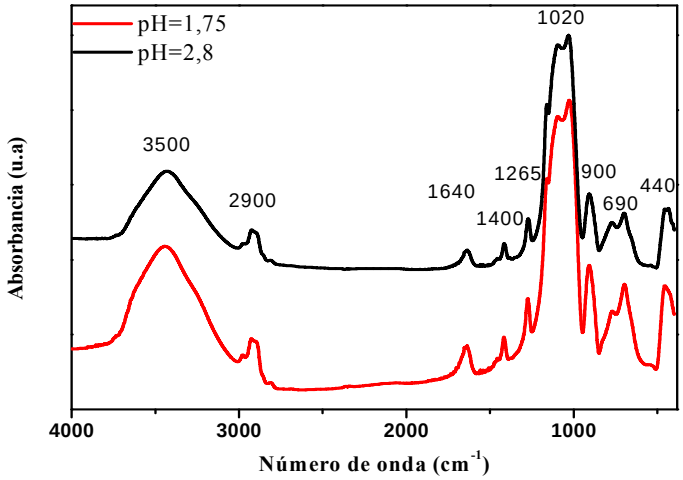

Figura 27. Espectro FT-IR de los materiales en medio ligeramente ácido con BTSE como fuente de silicio.

En la Figura 28 se muestra la estructura de la fuente de silicio utilizada en la síntesis de estos catalizadores, de esta forma se puede interpretar con mayor facilidad las distintas señales obtenidas en el espectro FT-IR.

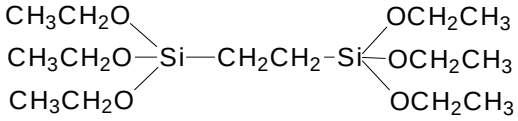

Figura 28. Precursor organosíliceo BTSE.

Las distintas señales que aparecen en los espectros FT-IR se corresponden con los siguientes enlaces o compuestos [38]:

- 3500 cm^{-1}: grupos hidroxilos −OH contenidos en la estructura del material.
- 2900-3000, 800-600 cm^{-1}: grupos orgánicos del ligando incorporado, en este caso enlaces -CH_2-CH_2-.
- 1640 cm^{-1}: agua absorbida por el material.
- 1020, 440 cm^{-1}: vibraciones débiles atribuidas a enlaces Si−O−Si simétricos, enlaces con tensión asimétrica y a la apertura y cierre del ángulo del enlace Si−O−Si respectivamente.
- 900 cm^{-1}: uniones Si−OH asimétricas que nos proporciona información acerca de los silanoles.

En conclusión, el material sintetizado con HCl a pH 2,8 presenta un espectro de FTIR muy similar al obtenido al emplear disoluciones con pH 1.75, denotando que la composición de ambos es similar, sin embargo en el espectro de DRX el material sintetizado en medio de menor acidez no mostraba pico de difracción característico de los materiales con estructura SBA-15, lo que significa que el método empleado no es el más adecuado para este tipo de materiales. Por tanto, el material con mejores propiedades texturales utilizando como fuente de silicio BTSE, es el obtenido a pH ácido, aunque este método no sea el más adecuado para la posterior incorporación del bis-silano quiral, debido al enlace C-N que este presenta en su estructura.

5.1.3. Síntesis y caracterización de materiales ChiMO utilizando mezclas de BTSE y tartramida quiral bis-silanizada como fuente de silicio.

La incorporación de derivados tartáricos, como parte de la fuente de silicio del material con estructura PMO permitiría sintetizar catalizadores con fracciones orgánicas quirales formando parte de las paredes del catalizador, materiales que en bibliografía se denominan PMO quirales (ChiMO´s).

La Figura 29 muestra la estructura de la funcionalidad quiral del catalizador organosilíceo que se ha sintetizado, con estructura tipo ChiMO:

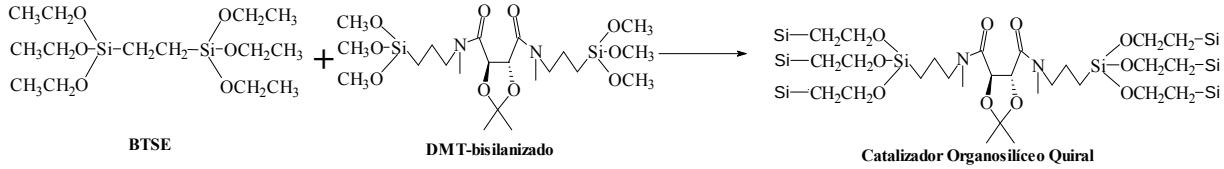

Figura 29. Catalizador ChiMO sintetizado.

Se realizó un estudio sobre distintas variables que pudieran influir en las propiedades del catalizador como son: el empleo de una disolución de HCl a distintos pH, variación en el tiempo de adición del DMT-bissilanizado y estudio sobre el efecto de la concentración de dimetiltartrato en el medio de síntesis. Este estudio se realiza con el objeto de obtener conclusiones de las distintas variables que se han modificado y mejorar el método de síntesis en un medio altamente ácido, donde se han conseguido los mejores resultados para la síntesis previas de los PMO no quirales.

i.) Efecto del pH del medio de síntesis.

En este primer estudio se sintetizaron materiales PMO´s, con relaciones molares 75:25 BTSE:tartramida bis-silanizada, manteniendo constante el tiempo de adición de la fuente quiral en una hora, y una vez añadida se realizó la condensación a 40 ºC durante 4 horas. El tratamiento hidrotérmico se realizó durante 24 horas a una temperatura de 110 ºC.

En la Tabla 6 se resumen las condiciones de síntesis de los catalizadores preparados para este estudio.

Tabla 6. Materiales PMO´s sintetizados a distintos pH de HCl.

Muestra	Fuente de Silicio	pH HCl	Tratamiento hidrotérmico
PMO pH 1,75	75%BSTE,25%Tartramida	1,75	24 h a 110 ºC
PMO pH 2,8	75%BSTE,25%Tartramida	2,8	24 h a 110 ºC

En la Figura 30 se representan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales descritos en la Tabla 6.

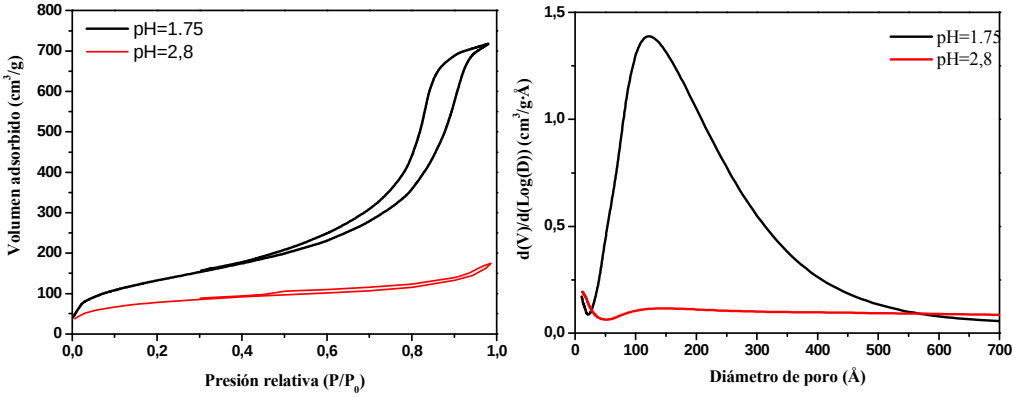

Figura 30. Isotermas de adsorción-desorción con N_2 y distribución tamaño de poro a distintos pH

Tal y como se observa en las isotermas de la Figura 30, la síntesis a pH 1,75 genera un material con estructura porosa mas regular en tamaño y forma de poros. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 presenta el ciclo de histéresis con un salto en 0,6 de presión relativa, típica de los materiales con estructura SBA-15. Sin embargo una menor acidez en el medio de síntesis genera materiales sin ordenamiento alguno como muestran tanto la forma de la isoterma como la ausencia de una distribución de tamaño de poro definida. En la Tabla 7 se recogen las propiedades texturales de estos materiales.

Tabla 7. Propiedades teturales de los materiales PMO a distintos pH

Muestra	S_{BET} (m^2/g)[a]	Dp(Å)[b]	Vp(cm^3/g)[c]
PMO pH 1,75	491,71	124,40	1,10
PMO pH 2,8	284,32	---	0,25

a: Obtenido mediante BET; b: Calculado por el método BJH; c: Volumen total del poro a P/P0 = 0.963

En la Tabla 7 se puede observar que el material sintetizado a pH 1,75, que presentaba una isoterma de adsorción con un salto del ciclo de adsorción en valores próximos a la que dan materiales con estructura tipo SBA-15, presenta valores de diámetro de poro muy elevados para este tipo de materiales, lo que denota que la adición del precursor organosilíceo quiral distorsiona la estructura porosa del material, dando lugar al estudio de otra serie de variables sobre el ordenamiento de este tipo de materiales.

ii.) Efecto del tiempo de adición de la tartramida quiral.

Mediante este estudio se optimizó el tiempo de adición de la tartramida bis-silanizada durante la etapa de condensación, para ello se prepararon dos materiales PMO de la misma

composición, mismo método de síntesis y mismo pH (HCl 1,75). Las condiciones de síntesis de los materiales se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Materiales ChiMO´s sintetizados a distintos tiempos de adición de DMT-bisilano

Muestra	Fuente de Silicio	pH HCl	Tratam. hidrotérmico	Tiempo de adición Tartramida
PMO 1 hora	75%BSTE,25%Tartramida	1,75	24 h a 110 ºC	1 hora
PMO 2 horas	75%BSTE,25%Tartramida	1,75	24 h a 110 ºC	2 hora

En la Figura 31 se representan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales descritos en la Tabla 8.

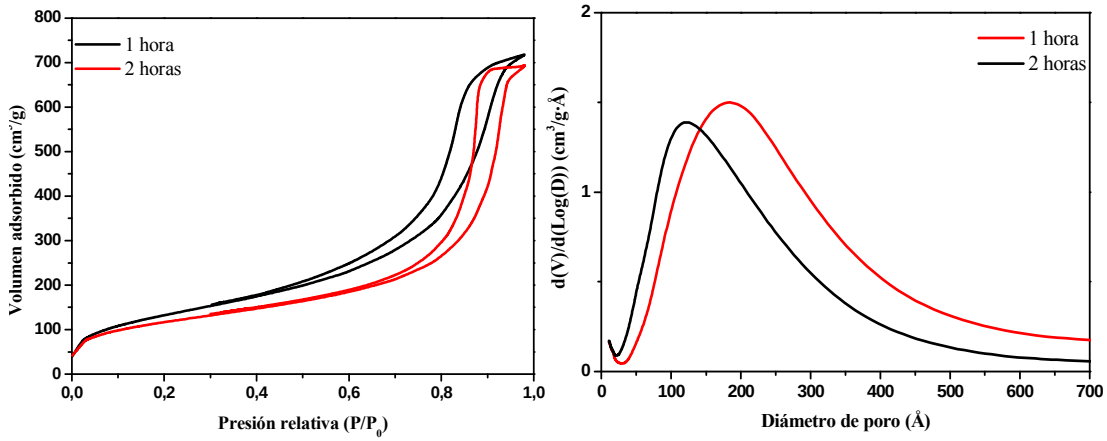

Figura 31. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución tamaño de poro a distintos tiempos de adición de la tartramida bis-silanizada.

El material sintetizado con un tiempo de espera de una hora para la adición del derivado tartárico presenta menor diámetro de poro y un ciclo de histéresis más definido que el obtenido tras dos horas de síntesis, tal y como se observa en los valores numéricos recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades texturales de los ChiMOs a distintos tiempos de adición de la fuente quiral.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	D_p(Å)	V_p(cm³/g)
PMO 1hora	491,71	124,4	1,10
PMO 2horas	427,03	194,6	1,07

a: Obtenido mediante BET; b: Calculado por el método BJH; c: Volumen total del poro a P/P0 = 0.963

Según los resultados obtenidos, se aprecia que la adición de la tartramida bis-silanizada tras una hora del BTSE, da lugar a materiales con mejores propiedades texturales por lo que se fijó este tiempo de adición para el resto de los materiales preparados en este trabajo de investigación, a pesar de que la estructura de ambos catalizadores esta distorsionada respecto a la de un material SBA-15 tal y como muestran los elevados valores de diámetro de poro obtenidos.

iii.) Efecto de la concentración de tartramida bis-silanizada en el medio de síntesis.

En la Tabla 10 se recogen las condiciones de síntesis de los materiales mesoporosos sintetizados para la realización de este estudio, en los cuáles el método empleado es el mismo y la única variación entre ellos son las proporciones molares BTSE:tartramida bis-silanizada.

Tabla 10. Materiales PMO´s sintetizados con distinta relación BTSE:tartramida

Fuente de Silicio	pH HCl	Tiempo de adición Tartramida
100% BSTE	1,75	-
75%BSTE,25%Tartramida	1,75	1 hora
50%BSTE,50%Tartramida	1,75	1 hora
25%BSTE,75%Tartramida	1,75	1 hora

En la Figura 32 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.

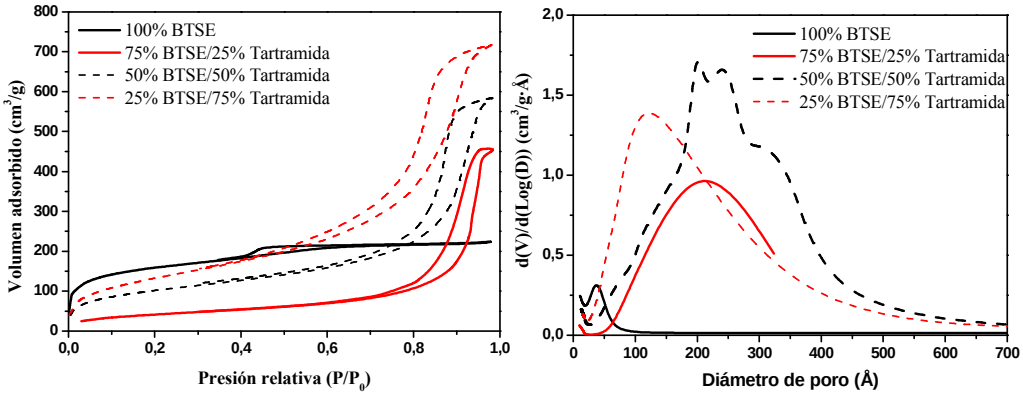

Figura 32. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro.

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia como a medida que se incorpora mayor concentración de tartramida en el medio de síntesis el material presenta adsorción de nitrógeno a mayores presiones. Sin embargo, la distribución de tamaño de poro es muy variable y no queda bien definida su tendencia, siendo además una distribución mucho más ancha que la que presenta el PMO sintetizado sin precursor quiral.

Una vez visto el estudio realizado con medios de síntesis ligeramente ácidos se puede concluir, como la formación de materiales mesoporosos organosilíceos quirales presentan mejores propiedades texturales trabajando con pH de síntesis de elevada acidez, siendo el tiempo de adición óptimo del precursor quiral de una hora. Aun así, no se ha conseguido obtener un material ChiMO tipo SBA-15 con ordenamiento mesoscópico, por lo que se sintetizaron a continuación materiales con pH de síntesis altamente ácidos con el objetivo de poder obtener materiales organosilíceos pero con el ordenamiento estructural típico de los materiales con estructura SBA-15 puramente silíceos.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PMO´s TIPO SBA-15 EN MEDIO ALTAMENTE ÁCIDO.

El estudio desarrollado en el apartado anterior permitió optimizar algunas variables de síntesis como el tiempo para la adición de la tartramida bis-silanizada (1 hora) y el pH del medio de síntesis (HCl), por lo que estas fueron las utilizadas en todos los materiales sintetizados a continuación.

En el procedimiento experimental se explica detalladamente el método de síntesis utilizado para la preparación de estos materiales mesoporos, estando basado en el método tradicional de síntesis de los materiales SBA-15 SiO_2 descrito por Zhao y col [3] es decir sin realizar una etapa previa de prehidrolisis de la fuente de silicio y utilizando pH de síntesis fuertemente ácidos.

5.2.1. Síntesis y caracterización de materiales PMO con estructura SBA -15 utilizando mezclas de TEOS y BTSE como fuente de silicio.

En primer lugar, se pretendía conocer las propiedades de los materiales mesoporosos con estructura tipo SBA-15 cuando se le introduce un precursor organosilíceo, BTSE, formando parte de la estructura del propio material, hasta la completa sustitución de la fuente de silicio inorgánica, TEOS, por este precursor orgánico, BTSE.

Se sintetizaron dos materiales de relaciones molares TEOS:BTSE 50:50 y 0:100 con el objetivo de comparar sus propiedades texturales y estructurales. En la Figura 33 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución del tamaño de poro de los dos materiales preparados con este método de síntesis.

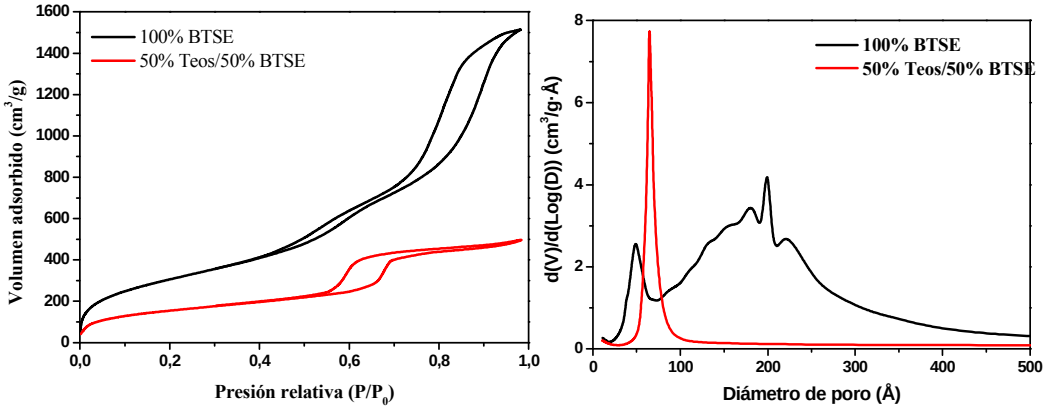

Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de los PMO con proporciones TEOS:BTSE 50:50 y 0:100

En la Figura 33 se observa como la isoterma de adsorción-desorción para el material sintetizado con 100 % BTSE presenta un salto de adsorción a altas presiones que podría ser debido a la existencia de adsorción interparticular, observándose también una distribución de tamaño de poro más heterogenéa que la mostrada por el material que integra TEOS en su estructura cuya isoterma es típica de una material con estructura tipo SBA-15. En la Tabla 11 se recogen los resultados obtenidos para estos materiales PMO´s donde se observan valores atípicos de superficie, volumen y diámetro de poro al utilizar BTSE como fuente de silicio.

Tabla 11. Propiedades texturales de los PMO sintetizados en medios de elevada acidez.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	D_p(Å)	V_p(cm^3/g)
50%TEOS/50%BTSE	397,84	76,0	0,52
100% BTSE	1142,41	49,6	2.29

a: Obtenido mediante BET; b: Calculado por el método BJH; c: Volumen total del poro a P/P0 = 0.963

En la Figura 34 se muestra el espectro de infrarrojos de ambos materiales, donde se aprecia la diferencia de los enlaces más destacados.

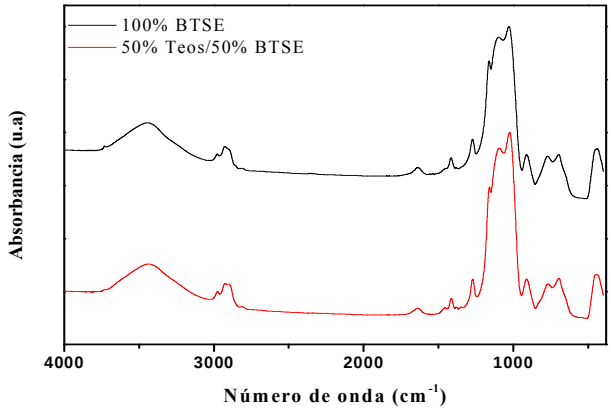

Figura 34. Espectro FTIR de los PMOs sintetizados en medio altamente ácido.

Aunque ambos materiales presentan espectros FTIR muy similares, se puede observar el crecimiento de la intensidad de algunos picos a medida que se incrementa el % de BTSE en el medio de síntesis [38]. Las señales más destacadas son:

- 3400-3500 cm^{-1} corresponde a grupos hidroxilos −OH de la estructura del material.
- 2900-3000, 800-600 cm^{-1}: grupos orgánicos del precursor incorporado, en este caso enlace CH_3-CH_2-, éste grupo se encuentra en ambos materiales.

- 1640 cm^{-1}: corresponde al agua adsorbida sobre el material..
- 1000-1100, 460 cm^{-1}: vibraciones débiles atribuidas a enlaces Si−O−Si simétricos, enlaces con tensión asimétrica y a la apertura y cierre del ángulo del enlace Si−O−Si respectivamente. Este pico disminuye con la incorporación del BTSE.
- 900 cm^{-1}: uniones Si−OH asimétricas que nos proporciona información acerca de los silanoles.

En conclusión, este método garantiza la incorporación del BTSE llegando incluso a conseguir la sustitución total de la base de silíceo inorgánica (TEOS) por BTSE aunque con un cierto desorden a nivel mesoscópico, por lo que se estudió la adición de sales inorgánicas en el medio de síntesis que ayudan al ordenamiento de los materiales organosilíceos.

5.2.2. Síntesis y caracterización de materiales PMO´s tipo SBA-15 con BTSE como fuente de silicio.

A continuación se estudió la influencia de la adición de sales inorgánicas en la síntesis de materiales PMO´s con BTSE como precursor organosilíceo con el objetivo de mejorar el ordenamiento mesoscópico de los catalizadores. En bibliografía se describen síntesis en el que se emplean sales como NaCl, KCl , K_2SO_4 y NaI [23, 39, 40], y que actúan reduciendo la Temperatura Micelar Crítica (Temperatura a la cual las micelas empiezan a ser detectables experimentalmente dada una determinada concentración de surfactante) [41] y también aumentando la fuerza iónica del medio, reduciendo el grado de solvatación de las micelas y favoreciendo la geometría cilíndrica en las mismas [38].

La sal utilizada en este estudio es cloruro potásico, empleada en los estudios de Zhang y col. en 2008 para la formación de compuestos mesoporosos organosilíceos con R-(+)-Binol como ligando quiral integrado en la estructura sólida del catalizador sintetizado [30].

Como se ha visto en el apartado anterior, la síntesis de los catalizadores en medio muy ácido lleva a estructuras no uniformes con propiedades texturales que difieren de las de materiales SBA-15 silíceos, por ello se pretendía mejorar la estructura de estos materiales mediante la adicción de sales inorgánicas. El cloruro potásico se adicionó en una proporción constante de 3,49 g de KCl por cada 0,55 g de P123 en todos los materiales preparados para poder estudiar su efecto sobre el ordenamiento.

En la Figura 35 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución de tamaño de poro de dos materiales sintetizados en las mismas condiciones de síntesis con y sin adición de KCl.

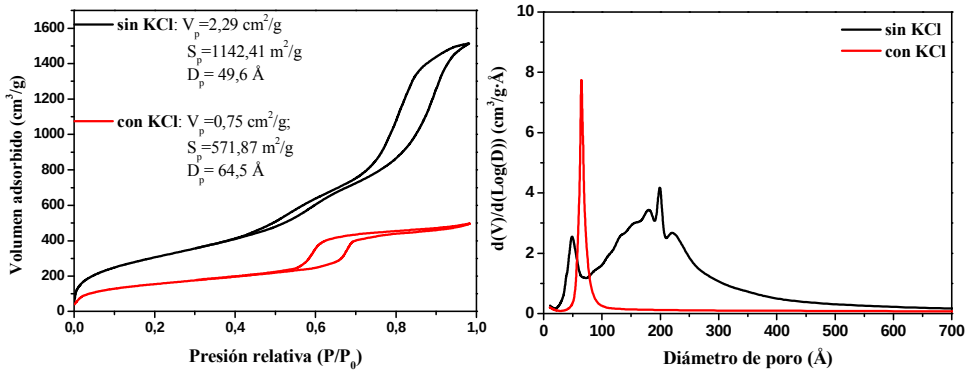

Figura 35. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro con/sin KCl.

Tal y como se puede observar en la Figura 35 el material sintetizado sin KCl en el medio de síntesis presenta una isoterma y una distribución de tamaño de poro típico de materiales con estructura muy heterogénea. La adición de cloruro potásico hace que la estructura organosilícea mantenga un orden y una uniformidad a nivel mesoscópico, obteniendo una isoterma tipo IV y una estrecha distribución de tamaño de poro centrada en tamaños típicos de materiales con estructura tipo SBA-15. La Figura 36 muestra el espectro de DRX para los dos materiales sintetizados.

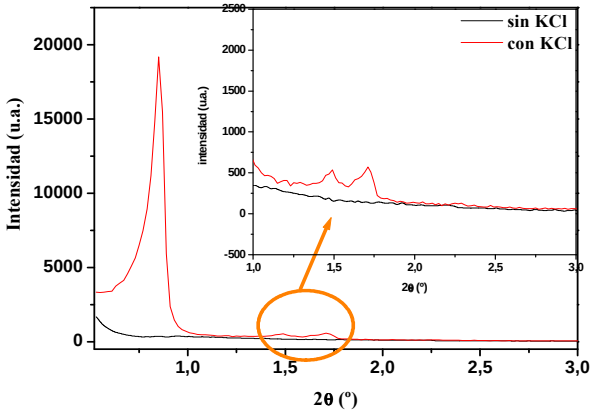

Figura 36. Espectro de difracción de rayos X con y sin KCl de síntesis.

Los resultados de difracción de rayos X mostrados en la Figura 36 permiten observar que en el material sintetizado con adición de KCl aparecen difracciones a bajo ángulo (2·θ=0,8-1) correspondientes a la familia de planos (1,0,0) y otras dos difracciones de menor intensidad en 2·θ=1,5º y 2·θ=1,8º que corresponden a la difracción de la familia de planos (1,1,0) y (2,0,0)

respectivamente [37], mostrando estos materiales un elevado ordenamiento análogo al que presentan los materiales SBA-15 silíceos.

La Figura 37 muestra una micrografía TEM del material PMO sintetizado en presencia de cloruro potásico y en él se aprecia con mayor detalle la estructura típica de los materiales SBA-15.

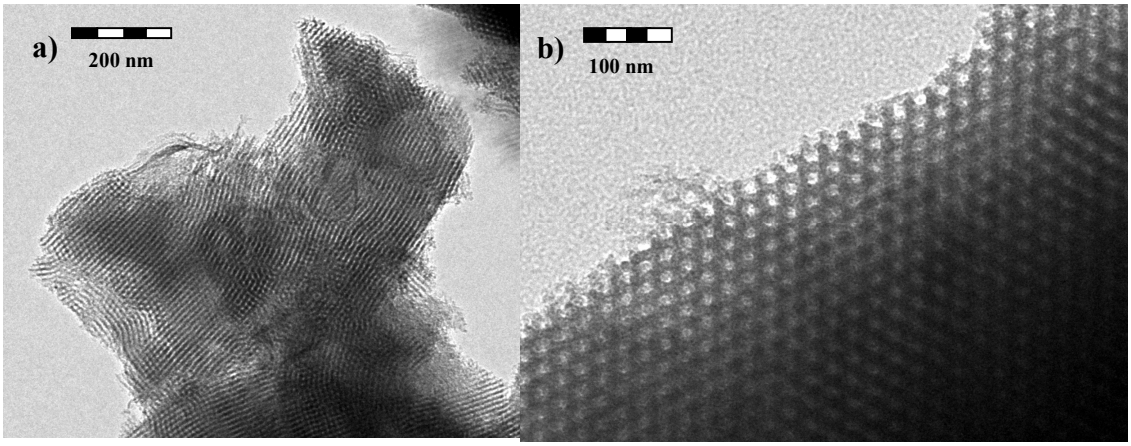

Figura 37. Micrografía TEM del PMO con 100%BTSE como fuente de silisio y KCl. a) Vista transversal y b) longitudinal de los poros.

Se aprecia en la Figura 37 la disposición longitudinal de los canales unidireccionales de la mesoestructura, así como la disposición transversal de los planos porosos. Estas imágenes confirman el orden mesoscópico de los materiales PMO sintetizados en presencia de KCl, en los que se confirma la disposición hexagonal uniforme de los canales que constituyen los mesoporos, dando lugar a la apariencia de panel de abejas, símil con el que se describe este tipo de simetría. Los resultados obtenidos mediante DRX y TEM confirman el papel que juega la adición de sales inorgánicas en el ordenamiento de la mesoestructura de este tipo de materiales, obteniendo materiales con una estructura mesoporosa distorsionada cuando se trabaja sin adicón de una sal inorgánica en el medio de síntesis.

5.2.3. Síntesis y caracterización de materiales ChiMO utilizando mezclas de BTSE y tartramida quiral bis-silanizada como fuente de silicio.

La incorporación de derivados tartáricos en los materiales PMO tiene como objetivo aportar quiralidad a los catalizadores sintetizados, teniendo integrado el precursor quiral en la misma estructura del material. Los métodos clásicos de síntesis de PMO quirales recogidos en bibliografía están basados en dos etapas: una primera en la que se sintetiza el bisorganosilano quiral y una segunda en la que este se condensa con otra fuente de silicio orgánica o inorgánica alrededor de las

micelas de surfactante [28]. La metodología de síntesis propuesta en este trabajo de investigación es muy novedosa ya que se plantea la síntesis de este tipo de materiales siguiendo una metodología en una sola etapa, en la que simultáneamente se formaría el bisorganosilano quiral y la estructura mesoporosa del catalizador. En la Figura 38, se muestra el esquema de cada una de estas dos metodologías nombradas.

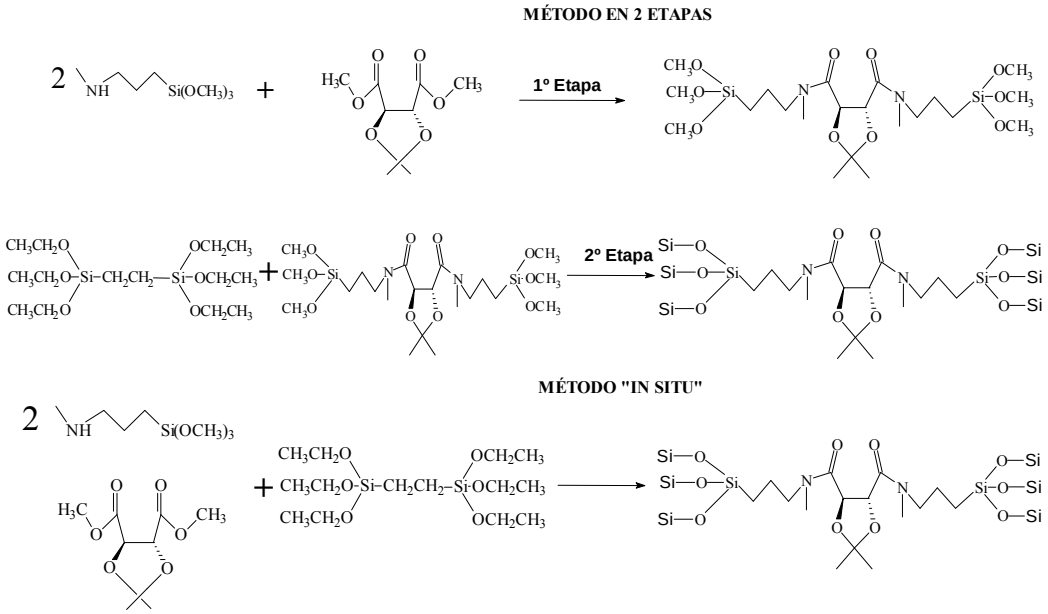

Figura 38. Métodos de incorporación del precursor quiral: Método "in situ" y Método en 2 etapas.

Para una mayor claridad de cómo se ha incorporado el precursor quiral a la estructura mesoporoso con ordenamiento hexagonal tipo SBA-15, a continuación en la Figura 39 se muestra el catalizador sintetizado en forma de monómero:

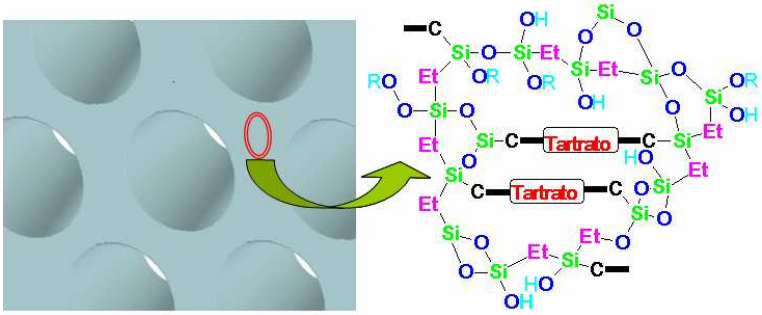

Figura 39 Estructura del material mesoporoso organosilíceo quiral.

En la metodología in-situ, el bis-organosilano quiral se forma mediante una reacción de transamidación entre el dimetil tartrato protegido y N-metilaminopropiltrimetoxisilano utilizando el

medio ácido de síntesis como catalizador de la reacción, esta tartramida bis-silanizada junto al BTSE condensaría alrededor de las micelas de surfactante formando el catalizador mesoporoso organosilíceo quiral.

Como se ha visto en el apartado anterior, la adición del cloruro potásico en la síntesis es fundamental para la formación de la estructura de estos catalizadores, con el mantenimiento del ordenamiento mesoscópico, ya que experimentalmente no se ha conseguido sin la presencia de sales inorgánicas, consiguiendo materiales muy heterogéneos, desordenados e incluso no llegando a formarse dicho material.

Para estudiar el efecto de la concentración de bis-silano quiral en el medio de síntesis, sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales se prepararon muestras con relaciones BTSE:bissilano quiral entre 100:0 y 30:70, tal y como se resume en la Tabla 12.

Tabla 12. Resumen de materiales ChiMO sintetizados.

Nombre de la muestra	Composición de la fuente de silicio
PMO 0	100% BTSE
PMO 10	90%BTSE 10%Tartramida
PMO 20	80%BTSE 20%Tartramida
PMO 50	50%BTSE 50%Tartramida
PMO 60	40%BTSE 60%Tartramida
PMO 70	30%BTSE 70%Tartramida

En la Figura 40 se muestra las isotermas de adsorción-desorción de N2 y la distribución del tamaño de poro de los materiales mesoporosos descritos en la Tabla 7.

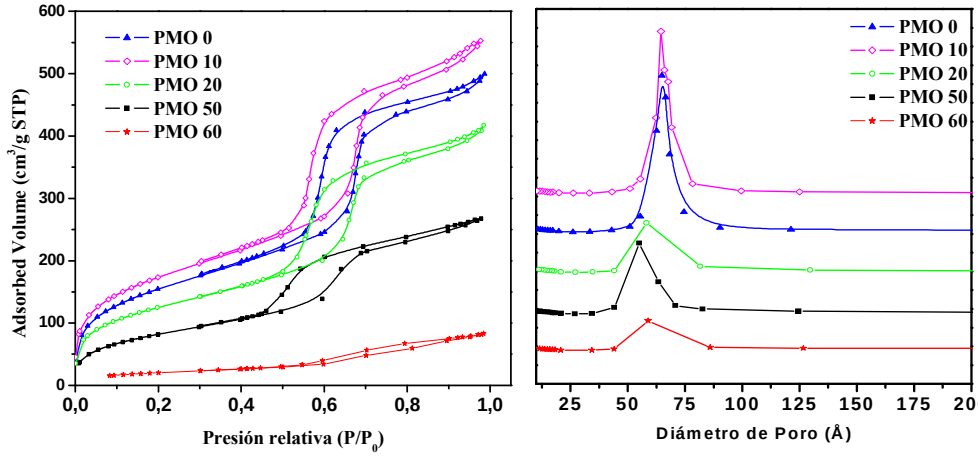

Figura 40. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro con distinta incorporación de tartramida.

Las isotermas de los PMO 0, 10, 20 y 50 son del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, típicos de los sólidos mesoporosos, presentando además distribuciones de tamaño de poro muy bien definidos, reflejándose en picos estrechos y rangos de diámetro de poro muy similares. El PMO 70 muestra un rendimiento insignificante para la formación del sólido, lo que indica que cargas superiores de bis-organosilano en el medio de síntesis inhiben la formación de estos materiales. De esta manera, una cantidad significativa de BTSE debe coexistir junto a los precursores quirales para conseguir materiales con ordenamiento mesoscópico similar a los materiales PMO con estructura tipo SBA-15. La máxima incorporación del ligando quiral integrada en la estructura tridimensional de un material PMO que se ha sintetizado es del 60% de tartramida, valores muy elevados si se comparan con los recogidos en bibliografía para PMO quirales sintetizados con otro tipo de ligandos quirales integrados en su estructura.

En la Figura 41, se muestra el espectro de difracción de rayos X para los materiales ChiMO´s sintetizados con las distintas proporciones de tartramida en su estructura.

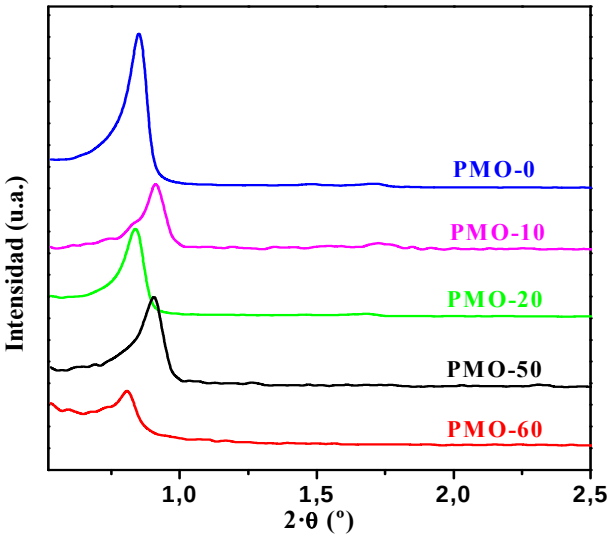

Figura 41. Espectro de difracción de rayos X de materiales ChiMO

Tal y como se muestra en la Figura 41, en el espectro de Rayos X, aparece la reflexión característica de los materiales SBA-15 en torno a 2θ = 0.8-0.9º, que corresponde al plano (1, 0, 0), lo que confirma la formación y conservación de la estructura mesoporosa de estos materiales, incluso para las concentraciones mas elevadas de tartramida en el medio de síntesis. En la Tabla 13 se resumen las propiedades texturales y estructurales de estos materiales.

Tabla 13 Resultados de las propiedades extructurales de los materiales ChiMO sintetizados.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)[a]	Dp (Å)[b]	Vp (cm^3/g)[c]	$2\cdot\theta$[d]	d_{100}(Å)[e]	a_0 (Å)[f]	e (Å)[g]
PMO 0	572	64.5	0,76	0,85	103,85	119,92	55,42
PMO 10	637	64.9	0.84	0,90	98.33	113.54	48.64
PMO 20	460	58.2	0.63	0,82	107.48	124,10	65.90
PMO 50	306	59.0	0,41	0,91	97.16	112,19	53.19
PMO 60	76	58.8	0,13	0,81	108,94	125,80	67.00
PMO 70	-	-	-	-	-	-	-

a: Obtenido mediante BET; b: Calculado por el método BJH; c: Volumen total del poro a $P/P_0 = 0.963$; d:Obtenido mediante DRX; e:Calculado mediante la Ecuación 3; f: Calculado mediante la Ecuación 4; g: Calculado mediante la Ecuación 5

Como se muestra en la Tabla 13, se produce una reducción de la superficie BET a medida que la incorporación del precursor quiral aumenta. El diámetro de poro es muy similar entre todos los materiales con una gran homogeneidad en la estructura, observándose una disminución de diámetro, a excepción del PMO 10, a medida que aumenta la incorporación del precursor quiral.

La Figura 42 representa el espectro FTIR realizado con una cámara catalítica de Harrick, para realizar in situ un tratamiento térmico eliminando el agua adsorbida en la muestra, dejando ver con más claridad los distintos tipos de OH sin reaccionar en el material, así como los señales que pudieran aparecer en números de onda similares a las bandas de agua adsorbida. Todos los materiales ChiMO presentaban los mismos picos en el espectro de FT-IR, por lo que en la Figura 42 se representa el catalizador con el 50 % de tartramida en el medio de síntesis a modo de ejemplo. En los espectros FT-IR del resto de materiales se observa como la intensidad de algunos picos varía a medida que se incorpora mayor proporción de agente quiral al material [38], siendo este incremento más significativo en la banda relativa al grupo carbonilo de la amida presente en la tartramida quiral.

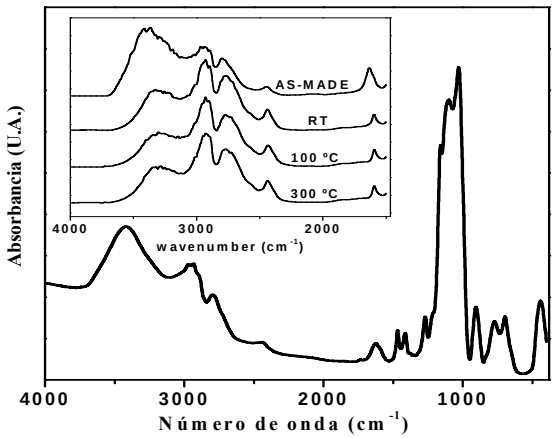

Figura 42. Espectro FT-IR de los materiales ChiMO´s sintetizados en medio altamente ácido.

Las bandas de absorción más destacadas observadas en los espectros de la Figura 42 son:

- 3400-3500 cm^{-1} corresponde a los enlaces O-H de los silanoles de la estructura del PMO y del agua adsorbido. Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura en los diferentes experimentos de FTIR realizados, se produce una disminución de la intensidad de esta banda debido a la deserción del agua adsorbida en los materiales, quedando a 300 ºC la señal relativa a los grupos silanoles presentes en la superficie del material.
- 2900-3000, 800-600 cm^{-1}: grupos orgánicos del precursor incorporado, en este caso enlaces $-CH_2-CH_2-$.
- 1640 cm^{-1}: Esta banda de absorción podría asignarse a un grupo amida o al agua fisiosorbida, debido a esto, se realizó la caracterización a distintas temperaturas así se elimina la posible concentración de agua que pueda contener el material. Además, el espectro del PMO-0 sintetizado (BTSE puro, sin ningún tipo de carga orgánica quirales) evidencia la ausencia completa de la señal a 1640 cm^{-1} a altas temperaturas y vacío, lo que corrobora la ausencia de agua absorbida en estas condiciones y por tanto esta banda corresponde a la amida incorporada.
- 1000-1100, 400-500 cm^{-1}: vibraciones débiles atribuidas a enlaces Si−O−Si simétricos, enlaces con tensión asimétrica y a la apertura y cierre del ángulo del enlace Si−O−Si respectivamente. Este pico disminuye con la incorporación del BTSE.
- 900-1000 cm^{-1}: uniones Si−OH asimétricas que nos proporciona información acerca de los silanoles.

En la Figura 43 se representa el análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C y de ^{29}Si del material PMO 50 (50%BTSE:50%Tartramida), de esta manera es posible determinar la naturaleza de los grupos orgánicos presentes en el material [42].

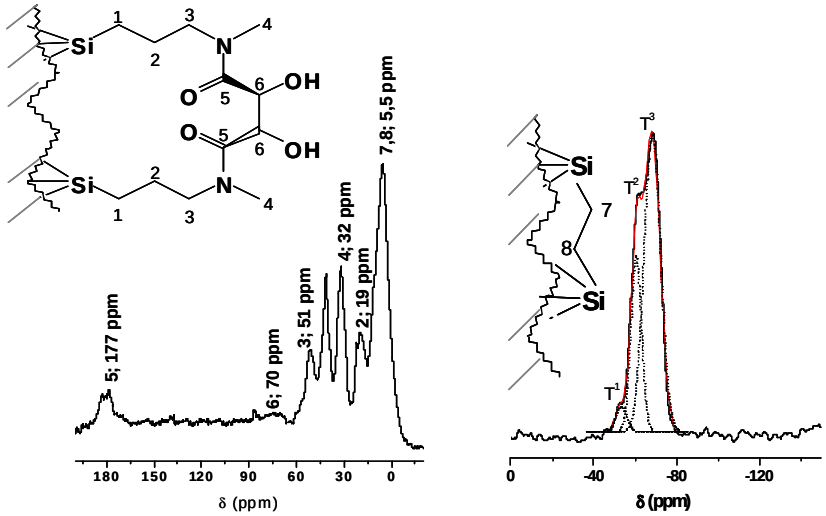

Figura 43. Espectro RMN de ^{13}C y ^{29}Si del material PMO 50 (50%BTSE:50%Tartramida).

En el espectro de RMN de ^{29}Si de la Figura 43 aparecen únicamente señales T atribuidas a enlaces Si-C. En los espectros de este tipo de materiales no se observan señales Q, las cuales aparecen entre -110 y -80 ppm y son relativas a enlaces Si-O, debido a que no se ha utilizado TEOS como fuente de Silicio por lo que la matriz del catalizador está formada únicamente por enlaces Si-C.

Las señales T aparecen cuando se ha producido la funcionalización de un material con un compuesto orgánico. Son propios de átomos de silicio con un enlace Si–C y también son clasificadas dichas señales en función del desplazamiento químico en varios tipos de sitios T:

- T^1: representa los átomos de silicio que están unidos a un grupo –O–Si, dos grupos –OH y al grupo orgánico. Esta señal aparece a valores en torno a -60 ppm.
- T^2: representa los átomos de silicio que están unidos a dos grupos –O–Si, un grupo –OH y al grupo orgánico. Esta señal aparece a valores en torno a -70 ppm.
- T^3: corresponde a aquellos átomos de silicio enlazados a tres grupos –O–Si y al grupo orgánico. Su desplazamiento químico corresponde a valores en torno-80 ppm.

El espectro de RMN de ^{13}C de la Figura 44 permite identificar los enlaces de los distintos compuestos orgánicos que forman la estructura de los materiales PMO sintetizados. Las señales 1 y 2, a 40 y 19 ppm respectivamente se corresponden a los entornos Si-CH_2- y Si-CH_2-CH_2.Las señales 3 y 4 centradas en torno a 51 y 32 ppm respectivamente corresponden a los enlaces –N-CH_2 y –N-CH_3, lo cuál demuestra la presencia de nitrógeno en el material y por tanto, confirma la integración del precursor organosilíceo quiral. La señal 6 en torno a 70 ppm corresponde a los

grupos hidroxilos quirales desprotegidos. La señal a 177 ppm es producida por el enlace carbonilo C=O de la tartramida, dando evidencia de la incorporación del precursor quiral.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observa la estructura de los catalizadores PMO sintetizados tal y como se muestra en las Figuras 44, 45 y 46:

- PMO 20 (80% BTSE/20% Tartramida):

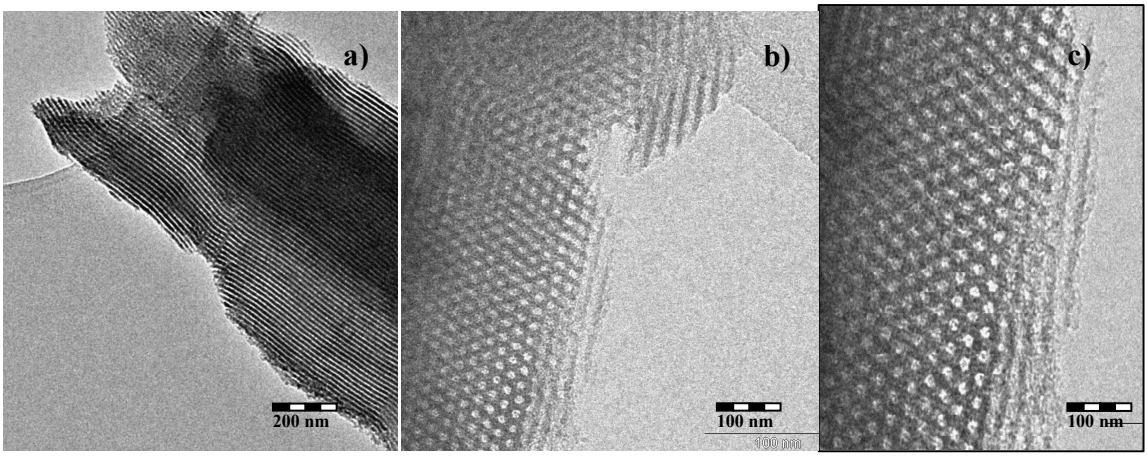

Figura 44. Micrografía TEM del material con 20 % de tartramida. Vista transversal y longitudinal de los poros.

- PMO 50 (50% BTSE/50%Tartramida):

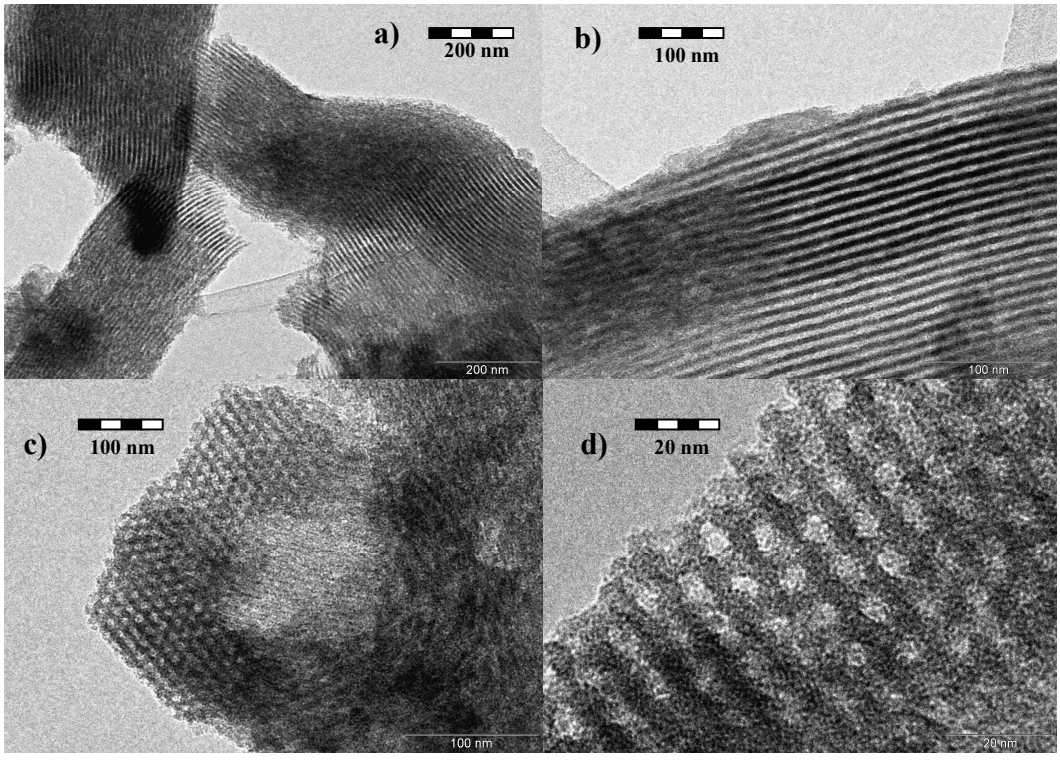

Figura 45. Micrografía TEM del material con 50% de tartramida. Vista transversal y longitudinal de los poros.

- PMO 60 (40% BTSE/60%Tartramida):

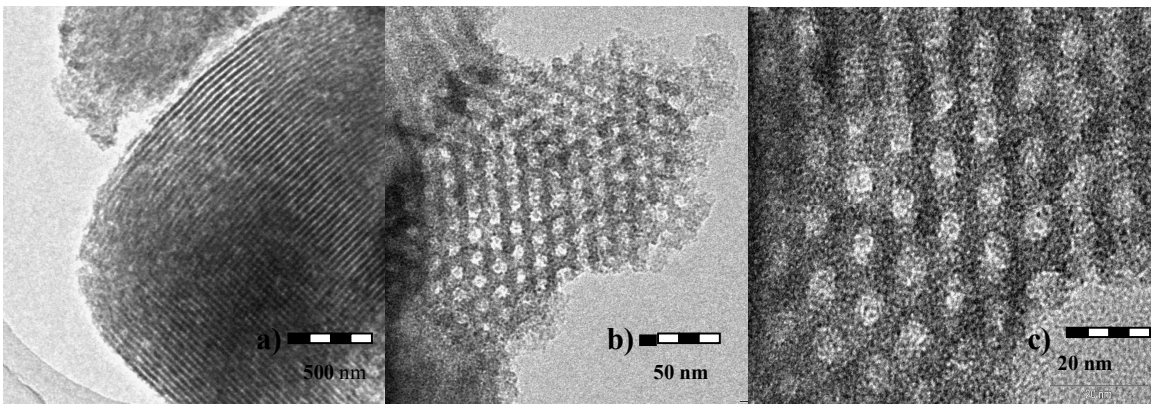

Figura 46. Micrografía TEM del ChiMO con 60% de tartramida. Vista transversal y longitudinal de los poros.

En las microfotografías de todos los materiales se aprecia claramente la disposición unidireccional de los canales cuando se observa la estructura en la dirección perpendicular al eje de los mismos, así como el empaquetamiento hexagonal de los poros en la dirección paralela al eje de los mismos lo que demuestra que el método de síntesis empleado no distorsiona la estructura típica del material SBA-15 al incorporar el bis-organosilano quiral en su estructura.

Los materiales ChiMO sintetizados se sometieron a análisis termogravimétrico tal y como se muestra en la Figura 47, de esta manera, se aprecian las pérdidas de peso producidas en cada uno a medida que aumenta la temperatura.

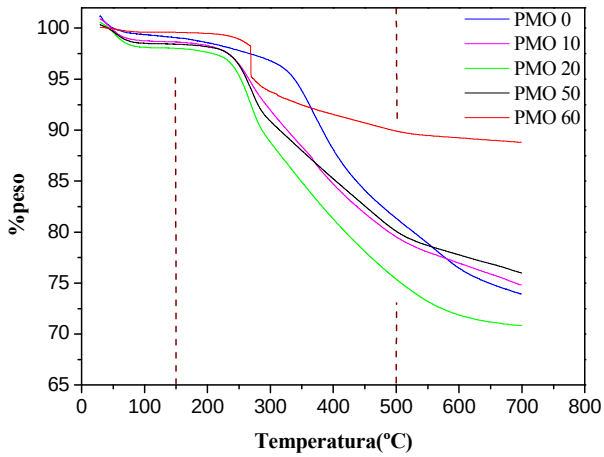

Figura 47. Análisis Tervogavimétrico de los PMO quirales.

Como se puede ver en la Figura 47, se producen pérdidas de peso en las siguientes regiones: entre los 0 y 150ºC se deben a la desorción del agua adsorbida en la superficie del material (apenas

se aprecia porque el material se secó antes de realizar dicho análisis) y entre los 200 y 500ºC se debe a restos del sufactante que no ha sido eliminado durante la extracción con disolvente y de los precursores organosilíceos de los que se componen los catalizadores, BTSE y tartamida bis-silanizada. Las pérdidas producidas a temperaturas superiores a 500ºC se asocian a los procesos de deshidroxilación parcial de la superficie de los materiales, debidos a la condensación de los grupos silanoles presentes en la superficie de la estructura silícea [42]. Debido a que la descomposición del surfactante, del BTSE y la tartramida quiral se produce en el mismo intervalo de temperaturas, no se puede determinar mediante esta técnica la proporción de tartramida quiral incorporada en cada uno de los materiales sintetizados.

Por último, se realizó un Análisis Elemental HCNS para saber la composición de los materiales sintetizados mediante el cuál se puede calcular la cantidad de tartramida bis-silanizada que ha sido incorporada ya que es el único reactivo que contiene nitrógeno en su composición.

En la Tabla 14 se recogen las pérdidas de peso observadas en el análisis termogavimétrico de los PMO quirales sintetizados junto a los resultados del análisis elemental HCNS:

Tabla 14 Resultados de TGA y del análisis elemental HCNS de los materiales ChiMO sintetizados.

Muestra	Composición	Δpeso [H]	%N [I]	mmolDMT/gr catalizador [J]
PMO 0	100% BTSE	27,1854	-	-
PMO 10	90%BTSE 10%Tartramida	26,1326	1,48	0.53
PMO 20	80%BTSE 20%Tartramida	29,7494	3,42	1.22
PMO 50	50%BTSE 50%Tartramida	24,3573	3.17	1.13
PMO 60	40%BTSE 60%Tartramida	11,3071	1.65	0.59
PMO 70	30%BTSE 70%Tartramida	-	-	-

H: Calculado mediante el TGA; I: % másico obtenido mediante HCNS; J: Calculado a partir del %N.

El %N asciende a medida que aumenta la composición de tartramida, sin embargo a partir de relaciones 50:50 de ambos precursores organosilíceos, se produce una disminución considerable, lo que denota la imposibilidad de incorporar mayor concentración de ligandos quirales a la estructura de los materiales. El material con el 60 %, tal y como se observa en la Tabla 14 va perdiendo las propiedades texturales e incluso se incorpora menor cantidad de tartramida que en el material con el 50 % tartramida en el medio de síntesis. Con el 70% de precursor quiral en el medio de síntesis, el catalizador no presenta estructura tipo SBA-15 ya que no muestra la difracción característica de estos materiales en el espectro DRX, además tiene un rendimiento de formación de sólido muy pobre.

Experimentalmente se sintetizaron catalizadores con mayor proporción del ligando quiral en el medio de síntesis, pero sin éxito al no conseguir la condensación de las fuentes de silicio sobre las micelas de surfactante. Al trabajar en un medio altamente ácido y adicionar cloruro potásico, creando mayor acidez en el medio, se alcanza un punto donde el medio es muy agresivo para el ligando quiral provocando que no se llegue a formar la estructura. Una solución sería optimizar la cantidad estequiométrica a añadir de la sal inorgánica con respecto al pluronic, porque el KCl no se elimina totalmente en la filtración.

En conclusión, la síntesis de materiales mesoporosos organosilíceos con incorporación de derivados tartáricos, como precursor quiral, se ha producido de forma excepcional dando lugar a un novedoso material ChiMO con buenas características estructurales. La máxima incorporación de bis-organosilano quiral conservando propiedades similares a los materiales tipo SBA-15 puramente silíceos ha sido del 60 %. Sin embargo el catalizador con mayor incorporación que presenta mejores propiedades estructurales y texturales es el material con un 50 % de ligando quiral en el medio de síntesis (PMO 50) por lo que se eligió este material para estudiar su actividad catalítica en la reacción de sulfoxidación enantioselectiva con Tioanisol, para corroborar que no solo se ha conseguido integrar el ligando quiral en la estructura tridimensional del catalizador sino que este además posee propiedades enantioselectivas en este tipo de reacciones.

5.3. REACCIÓN TEST DE SULFÓXIDACIÓN ASIMÉTRICA.

Con el fin de determinar las propiedades enantioselectivas de los materiales sintetizados, se procedió a probarlos en la reacción de sulfoxidación de tioanisol en presencia de hidroperóxido de cumeno (HPC) como oxidante. Esta reacción origina como productos los enantiómeros R y S del metilfenilsulfóxido y la metilsulfona como subproducto resultado de la oxidación completa del tioanisol.

El rendimiento hacia el sulfóxido y el exceso enantiomérico de la reacción se calcula mediante cromatografía HPLC con las ecuaciones 1 y 2 descritas en el procedimiento experimental en el apartado 4.5.

Las condiciones óptimas, como se describieron en el procedimiento experimental se recogieron de trabajos encontrados en bibliografía [29], para un material ChiMO tipo MCM-41 que integraba el ligando de Sharpless en su estructura, para catálisis homogénea. Las reacciones se realizaron a -20ºC, temperatura a la que el complejo catalítico de Sharpless adquiere una

configuración enantioselectiva. El método seguido es el descrito en el procedimiento experimental y las relaciones molares empleadas proceden del resultado de la optimización de las condiciones de reacción que se ha llevado a cabo en el presente trabajo de investigación. En la Tabla 15 se reflejan las relaciones molares encontradas para las reacciones con catálisis homogénea [28]:

Tabla 15. Relaciones molares óptimas encontradas en bibliografía para un material ChiMO tipo MCM-41 que integra el complejo catalítico de Sharpless.

Tio/Ti	HPC/Ti	iPrOH/Ti	Tartramida/Ti*
10	20	8	4

Para llevar a cabo la reacción mediante catalisis heterogénea, se necesita la optimización de las relaciones molares de HPC/Ti y Tartramida/Ti, ya que son las variables más influyentes en esta reacción catalítica.

La relación HPC/Ti se presenta como una variable crítica al influir en el comportamiento enantioselectivo del catalizador. La adición de hidroperóxido de cumeno en una concentración superior a la considerada como óptima, compite con las moléculas de sustrato por ocupar los centros metálicos del catalizador, impidiendo la fijación del sulfuro. La ocupación de los centros activos tiene un efecto doble: el rendimiento se hace menor, al reducirse la concentración de centros catalíticos, y la enantioselectividad baja, al reducirse la presencia de inductores de quiralidad.

La relación Tartramida/Ti debe optimizarse a fin de determinar la cantidad de catalizador a añadir al medio de reacción, de forma que el alcóxido de titanio quede completamente coordinado con los grupos hidroxilo de los tartratos quirales presentes en el material. Un material PMO no integra la funcionalidad orgánica a nivel superficial sino lo hace en el interior de la estructura tridimensional que forma sus paredes, de modo que no todo el tartrato que puede determinarse en el material va a ser accesible por el alcóxido de titanio añadido como fase catalítica. Esto provoca que el exceso de titanio se coordine con los grupos silanoles superficiales, perdiendo así la actividad enantioselectiva del catalizador. Aún situándose la funcionalidad orgánica a nivel superficial, ésta puede situarse en regiones de baja accesibilidad, por ejemplo las regiones de microporosidad y por tanto la relación Tartramida/Ti será superior a la unidad.

Las cantidades añadidas se han calculado según las densidades, pureza y relaciones molares de cada uno de los reactivos para sendas reacciones partiendo de 40 µL de tioanisol, en laTabla 16 se especifican dichas cantidades:

Tabla 16. Cantidades añadidas en las reacciones realizadas.

Reacción	Tioanisol (µL)	Titanio (µL)	HPC (µL)	iPrOH (µL)	mmoles DMT/gr cat	Catalizador (gr)
R1	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	0,8038
R2	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	1,0271
R3	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	1,1611
R4	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	1,2504
R5	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	1,3397
R6	40,00	10,33	24,90	11,94	0,7546	1,4736

A continuación, se muestra un resumen de las relaciones molares utilizadas en las distintas reacciones del catalizador quiral formado por 50%BTSE:50%Tartramida bis-silanizado, PMO 50:

Tabla 17. Relaciones molares empleados en las reacciones.

	Relaciones molares			
Reacción	Tio/Ti	HPC/Ti	iPrOH/Ti	Tartratamida/Ti
R1	10	4	4	18
R2	10	4	4	23
R3	10	4	4	26
R4	10	4	4	28
R5	10	4	4	30
R6	10	4	4	33

La Figura 50 recoge los resultados de la optimización de la relación Tartramida/Ti, donde el exceso enantiomérico se calcula para un tiempo de reacción de 60 minutos y el rendimiento es el correspondiente a las 4 horas de reacción:

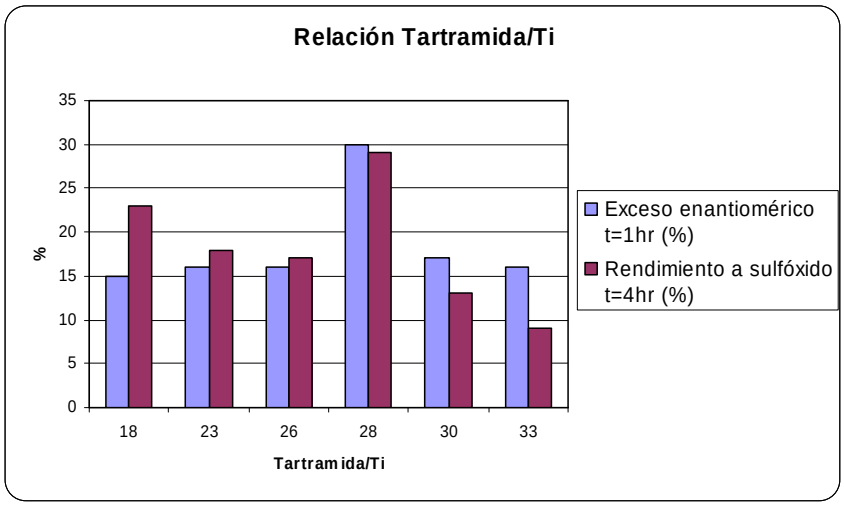

Figura 48. Optimización de la relación Tartrato/Ti.

En la Tabla 18 se resumen las relaciones molares empleadas y los resultados obtenidos para cada una de las reacciones realizadas.

Tabla 18. Resultados de las reacciones.

Relaciones molares						
Reacción	**Tio/Ti**	**HPC/Ti**	**iPrOH/Ti**	**DMT/Ti**	**ee (%)**	**RTO (%)**
R1	10	4	4	18	15	23
R2	10	4	4	23	16	18
R3	10	4	4	26	16	17
R4	10	4	4	28	30	29
R5	10	4	4	30	17	13
R6	10	4	4	33	16	9

A la vista de los resultados, la mejor relación molar Tartrato/Ti es de 28 y se obtiene un 30% de exceso enantiomérico con un rendimiento del 29%, por lo que el catalizador heterogéneo posee buenas propiedades enantioselectivas, además hay que tener en cuenta que el derivado tartárico se ha integrado en la estructura mesoporosa de forma in situ, método novedoso y de mayor complejidad que otros métodos. Al ser un catalizador heterogéneo permite separar de forma fácil el PMO quiral que no ha intervenido en la reacción, siendo económicamente viable, pudiéndose reutilizar para actividades catalíticas posteriores.

En resumen, se ha cumplido con el objetivo del presente trabajo de investigación que era la incorporación de derivados tartáricos en materiales PMO tipo SBA-15 y se ha demostrado su actividad catalítica asimétrica en la reacción de sulfoxidación de tioanisol. La integración del precursor organosilíceo quiral se ha realizado siguiendo una metodología "in situ", en el que la formación del bis-silano quiral y el ordenamiento estructural del material mesoporoso se realiza en la misma etapa. Ningún precursor organosilíceo quiral de los materiales ChiMO´s recogidos en bibliografía se ha incorporado siguiendo una metodología similar por lo que el presente trabajo de investigación supone un gran avance en la heterogeneización de los catalizadores quirales, ya que además este material ChiMO tiene un ordenamiento de su estructura tipo SBA-15 lo que permite utilizarlo en reacciones cuyos reactivos sean muy voluminosos, típicos de la mayoría de reacciones de química fina.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES.

Mediante el exhaustivo análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, las principales conclusiones que pueden extraerse son:

1) Del estudio de la obtención de materiales PMO´s tipo SBA-15 en medio ligeramente ácido realizado en el presente trabajo, se puede concluir:
   - El procedimiento descrito por Won-Jei Cho y col., no es viable para la síntesis de materiales organosilíceos, ya que se ha comprobado como la sustitución de la matriz silícea por una organosilícea formada por BTSE, da lugar a materiales con estructura muy distorsionada y alejada del ordenamiento hexagonal de los materiales tipo SBA-15.
   - El estudio de la síntesis de materiales PMO quirales mediante este método, aportó conocimientos determinantes para mejorar el procedimiento de síntesis y entender como se podría mejorar la integración del precursor quiral conservando propiedades similares a los materiales SBA-15, viendo como la formación de estos compuestos mejoraba con un medio ácido de síntesis y adicionando el precursor quiral transcurrida una la hora de la etapa de condensación. La incorporación del precursor organosilíceo quiral mediante este método dio lugar a materiales que presentaron un bajo ordenamiento mesoscópico y propiedades texturales muy heterogéneas.
2) De los resultados obtenidos en la síntesis de materiales PMO tipo SBA-15 desarrollados por el método descrito por Zhao y col. en medio ácido, se obtuvieron las siguientes conclusiones:
   - Este procedimiento ha permitido sustituir totalmente la adición de TEOS por un precursor orgánico BTSE como fuente de silicio, conservando buenas propiedades texturales y estructurales. El elevado ordenamiento mesoscópico de estos materiales se alcanzó al adicionar una sal inorgánica, cloruro potásico, que juega un papel fundamental en la formación de la mesoestructura de estos materiales híbridos.
   - La incorporación del derivado tartárico bis-silanizado se realizó en una etapa o "in situ" de forma exitosa, método distinto y novedoso al resto de materiales ChiMO´s encontrados en bibliografía. El material sintetizado con mayor incorporación del ligando quiral formando parte de la estructura organosilícea, y conservando las

propiedades texturales y estructurales de los materiales tipo SBA-15, fue el catalizador sintetizado con una concentración de silicio equivalente entre BTSE y tartramida bis-silanizada (50%:50%)

- En todos los materiales sintetizados se ha apreciado un aumento en el espesor de la pared a medida que aumentaba la incorporación de la tartramida quiral, lo que da idea de que el auxiliar quiral forma parte de la red tridimensional de los catalizadores y que no se encuentran sólo a nivel superficial.

3) De la reacción de sulfoxidación asimétrica de tioanisol con hidroperóxido de cumeno, en la que los materiales sintetizados actúan como catalizadores, se pudieron extraer las siguientes conclusiones:

- El test catalítico corrobora las propiedades enantioselectivas de los material ChiMO sintetizados, alcanzando un rendimiento hacia el sulfóxido del 29% con un exceso enantiomérico del 30 %, confirmándose así que la incorporación del ligando quiral mediante el método "in situ" se ha realizado con éxito.
- Para llegar a estos resultados, se realizó una optimización de la relación molar tartramida/Ti, variando las relaciones de 18 a 33 y siendo una relacion de 28 la óptima.

Para continuar avanzando en el estudio de la heterogeneización del ligando de Sharpless en la estructura de un material PMO quiral con estructura tipo SBA-15, se proponen los siguientes trabajos:

- Sintetizar materiales PMO tipo SBA-15 con distintos precursores organosilíceos quirales como el binol utilizando la metodología de síntesis en una sola etapa, desarrollada por primera vez en el presente trabajo de investigación.
- Búsqueda de otros precursores organosilíceos que sean capaces de sustituir la base matricial del TEOS por otros que aporten hidrofobicidad al catalizador mediante los procesos de síntesis propuestos, asi como la optimización de la relación KCl/P123 en el medio de síntesis.
- Optimizar las condiciones de reacción del test catalítico ensayado, sulfoxidación enantioselectiva de tioanisol, como por ejemplo la relación hidroperóxido de cumeno/Titanio para incrementar el exceso enantiomérico alcanzado.
- Ensayar los PMO quirales sintetizados en otro tipo de reacciones enantioselectivas que permitan estudiar la versatilidad de este tipo de catalizadores.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA.

1. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J.Roth, M. E. Leonowicz,C. T. Kresge, K. D. Schmitt,C. T-W Chu., D. H. Olson, E. W.Sheppard, S. B. Mc Cullen, J. B. Higgins, J. L.Schelenker, "**A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**", J. Am. Chem., 114, 10834, (1992).
2. M. V. Regí, A. L. Doadrio Villarejo; "**Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: avances y perspectivas**", Instituto de España Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XIX.
3. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky; **"Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to Angstrom pores"**, Science, 279, 548-622 (1998).
4. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck; "**Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**", Nature, 359, 710 (1992).
5. C.Y. Chen, S.L Burkett, H. X. Li, M. E. Davies; "**Studies on mesoporous materials. II.Synthesis mechanism of MCM-41**", Micropor. Mater., 2, 17-25 (1993).
6. J. M. Rosenholm & M. Lindén; **"Wet-Chemical Analysis of Surface Concentration of Accessible Groups on Different Amino-Functionalized Mesoporous SBA-15 Silicas",** Chem. Mater., 19, 5023-5034 (2007).
7. J. Aguado, J. M. Arsuaga, & A. Arencibia; "**Adsorption of Aqueous Mercury (II) on Propylthiol-Funcionalized Mesoporous Silica Obtained by Cocondensation**", Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3665-3671 (2005).
8. D. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, & F. Y. Lee; **"Immobilizing catalysts on porous materials",** Mater. Today, 9, Number 3 (2006).
9. D.E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs; "**Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalyst for selective organic transformations**", Chen. Rev., 102, 3615 (2002).
10. S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann; "**Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silicas by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors**", Chem. Commun., 11, 1367-1384 (1996).

11. D. J. Macquarrie; "**Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cianoethyl-MCM**", Chem. Commun., 16, 1961 (1996).
12. A. S. M. Chong & X. S. Zhao; "**Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials**", J. Phys. Chem. B, 107, , 12650-12657 (2003).
13. S. Inagaki, S. Guan, Y.Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, "**Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks**", J. Am. Chem. Soc., 121, 9611-9614, (1999).
14. S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, "**Cubic Hybrid Organic- Inorganic Mesoporous Crystal with a Decaoctahedral Shape**", J. Am. Chem. Soc., 122, 5660-5661, (2000).
15. A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, "**New Insights into the Synthesis, Morphology, and Growth of Periodic Mesoporous Organosilicas**", Chem. Mat., 12, 3857-3863, (2000).
16. T. Ren, X.Zhang, J. Suo, "**Synthesis of periodic mesoporous organosilicas via the "S+X-I+" route**", Microporous and Mesoporous Materials, 54, 139-144, (2002).
17. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, "**Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks**", Chem. .Materials, 11, 3302-3308, (1999).
18. K.Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I Tomita., S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, "**Synthesis of highly ordered hybrid mesoporous material containing ethenylene (-CH=CH-) within the silicate framework**", Chem. Let., 32, 950-951, (2003).
19. C.Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, "**Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica**", Chem. Comm., 24, 2539-2540, (1999).
20. G.Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, "**Aromatic PMOs: tolyl, xylyl and dimethoxyphenyl groups integrated within the channel walls of hexagonal mesoporous silicas**", J. Mat. Chem., 11, 3202-3206, (2001).
21. C. Baleizäo, B. Gigante, D. Das, M. Álvaro, H. Garcia & A. Corma; "**Periodic Mesoporous Organosilica incorporating a catalytically active vanadyl Schiff base complex in the framework**", J. Catal., 223, 106-113 (2004).

22. H. Garcia, M. Benitez, G. Bringmann, M. Dreyer, H. Ihmels, M.Waidelich, K. Wissel, "**Design of a Chiral Mesoporous Silica and Its Application as a Host for Stereoselective Di-π-methane Rearrangements**", J. Org. Chem., 70, 2315-2321, (2005).
23. C.Li, D.Jiang, Q. Yang, H. Wang, G. Zhu, J. Yang, "**Periodic mesoporous organosilicas with trans-(1R,2R)-diaminocyclohexane in the framework: A potential catalytic material for asymmetric reactions**", J. Catal., 239, 65-73, (2006).
24. S. Polarz, A. Kuschel,"**Preparation of a Periodically Ordered Mesoporous Organosilica Material Using Chiral Building Blocks**", Adv. Mater., 18, 1206- 1209, (2006).
25. A. Ide, R. Voss, G. Scholz, G. A. Ozin, M. Antonietti, & A. Thomas; "**Organosilicas with Chiral Bridges and Self-Generating Mesoporosity",** Chem. Mater., 19, 2649-2657 (2007).
26. X. Meng, T. Yokoi, D. Lu & T. Tatsumi; **"Synthesis and Characterization of Chiral Periodic Mesoporous Organosilicas",** Angew. Chem. Int., 46, 7796-7798 (2007).
27. S. Inagaki, S. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor & T. Shimada; "**Direct Synthesis of porous organosilicas containing chiral organic groups within their framework and a new analytical method for enantiomeric purity of organosilicas",** Chem. Commun., 2, 202-204 (2008).
28. R. A. García, R. Van Grieken, J. Iglesias, V. Morales, & D. Gordillo; **"Synthesis of Chiral Periodic Mesoporous Silicas Incorporating Tartrate Derivatives in the Framework and their Use in Asymmetric Sulfoxidation**", Chem. Mater., 20, 2964-2971. (2008).
29. Q.Yang, P. Wang, J. Yang, J. Liu & Lei Zhang, "**Chiral mesoporous organosilicas with R-(+)-Binol integrated in the framework**", Microporous and Mesoporous Materials, 117 91–97 (2009)
30. H. U. Blazer; **"Heterogeneous catalysis for fine chemicals production",** Catal. Today, 60, 161-165 (2000).
31. A. Flores, **"Catálisis y quiralidad: izquierda o derecha"**, Avance y perspectiva, 21, 37-40, (2002).
32. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz & H. Yamamoto; "**Comprehensive Asymmetric Catalysis**", J. Am. Chem. Soc., 109, 2987-2995 (1987).
33. I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless & S. J. Lippard; "**Crystal Structures of Two Titanium Tartrate Asymmetric Epoxidation Catalysts**", J. Am. Chem. Soc., 106, 6430-6431 (1984).

34. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba; "**Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials**", Angew. Chem. Int., 45, 3216-3251 (2006).
35. X. Cui, W. C. Zin, W. J. Cho, C. S. Ha; **"Nonion triblock copolymer synthesis of SBA-15 above the isoelectric point of silica (pH=2-5)",** Mat. Lett., 59, 2257-2261 (2005).
36. V. Centeno; **"Desarrollo de catalizadores aplicados en reacciones de sulfoxidación enantioselectiva"**, (2007).
37. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska; **"Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)",** Pure & Applied Chemistry, 57(4), 603-19 (1985).
38. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, **"Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos**", Ed. Springer, (2000).
39. H.B. Kagan, E. Duñach, C. Nemecek, P. Pitchen, "**A short route to chiral sulfoxides using titanium-mediated asymmetric oxidation**", Pure & Appl. Chem., 57, 1911-1916, (1985).
40. P. S. Bonato, F. O Paias., "**Enantioselective análisis of omeprazol in pharmaceutical formulations by charal high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis**", J. Braz. Chem. Soc., 15, 318-323, (2004).
41. P. Pitchen, E. Duñach, M.N. Deshmukh, H.B. Kagan, "An efficient asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides", J. Am. Chem. Soc., 106, 8188- 8193, (1984).
42. V. M. Pérez; **"Materiales Mesoporosos Híbridos como Soporte del Catalizador de Sharpless",** Tesis doctoral (2008).

APÉNDICE

CURVA DE CALIBRADO DEL HPLC. CÁLCULO DE RENDIMIENTO.

La calibración del cromatógrafo se llevó a cabo con la finalidad de poder realizar una correcta cuantificación de las sustancias presentes en la reacción de sulfoxidacióm de tioanisol. Para ello, se varía las concentraciones molares de tioanisol y sulfoxido y se halla el rendimiento de la reacción.

El calibrado se aplica para de concentraciones de sulfóxido equivalentes a conversiones de tioanisol de entre el 11,1-88,6 %. El rendimiento representa el eje de ordenadas de la curva de calibrado. El eje de abcisas esta formado por la relación de áreas $A_{Sulfóxido}/(A_{Sulfóxido}+A_{Tioanisol})$.

Con los valores correspondientes al rendimiento y a la reacción de áreas se construye la Tabla A.1:

Tabla A.1. Datos de calibración.

η (%)	Relación de áreas
11,1	0,0556
19	0,0872
33,1	0,1515
40,5	0,1953
52	0,2943
63,4	0,3665
69,9	0,4007
79	0,4948
88,6	0,6480

A continuación, se muestra la Figura A.1 que representa estos valores, así como la ecuación que más se ajuste a los puntos.

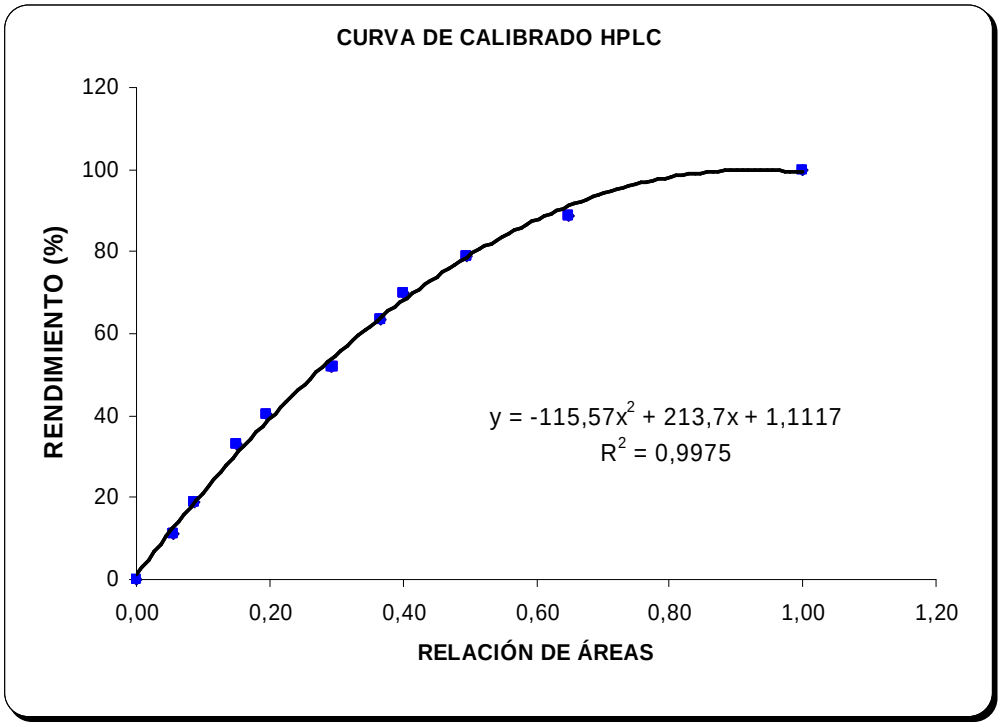

Figura A.1. Calibrado del producto de reacción.

El mejor ajuste obtenido de los resultados de calibración se corresponde a la siguiente exyación:

$$\eta = -115{,}57 \cdot \left(\frac{A_{S.S} + A_{R.R}}{A_{S.S} + A_{R.R} + A_{Tioanisol}} \right)^2 + 213{,}7 \cdot \left(\frac{A_{S.S} + A_{R.R}}{A_{S.S} + A_{R.R} + A_{Tioanisol}} \right)^2 + 1{,}1117$$

Siendo:

$$A_{S,S} + A_{R,R} = A_{Sulfóxido}$$

REACCIONES DE SULFOXIDACIÓN.

En las siguientes Tablas se pueden observar las condiciones de las distintas reacciones realizadas así como el exceso enantiomérico máximo obtenido y el rendimiento a sulfóxidos de la reacción.

Tabla A.2. Condiciones y resultados de la reacción 1.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R1	PMO 50	803,8	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**$Ti(OiPr)_4$ (mmol)**	**i-C_3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	0,6065	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relaciónes Molares	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC_3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	18	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	15	23			

Tabla A.3. Condiciones y resultados de la reacción 2.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R2	PMO 50	1027,09	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**Ti(OiPr)4 (mmol)**	**i-C3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	0,7750	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relación Molar	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	23	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	16	18			

Tabla A.4. Condiciones y resultados de la reacción 3.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R3	PMO 50	1161,05	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**$Ti(OiPr)_4$ (mmol)**	**i-C_3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	0,8761	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relación Molar	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC_3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	26	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	16	17			

Tabla A.5. Condiciones y resultados de la reacción 4.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R4	PMO 50	1250,37	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**$Ti(OiPr)_4$ (mmol)**	**i-C_3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	0,9435	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relación Molar	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC_3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	28	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	30	29			

Tabla A.6. Condiciones y resultados de la reacción 5.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R5	PMO 50	1339,68	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**$Ti(OiPr)_4$ (mmol)**	**i-C_3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	1,0109	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relación Molar	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC_3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	30	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	17	13			

Tabla A.7. Condiciones y resultados de la reacción 6.

Reacción	Catalizador	Cantidad (mg)	CH_2Cl_2 (mL)		
R6	PMO 50	1473,65	15		
Cantidad de Reactivos	**Tartrato (mmol)**	**$Ti(OiPr)_4$ (mmol)**	**i-C_3OH (mmol)**	**Tioanisol (mmol)**	**HPC (mmol)**
	1,1120	0,0337	0,1348	0,3370	0,1348
Relación Molar	**Tio/Ti**	**Tartramida/Ti**	**iC_3OH/Ti**	**HPC/Ti**	
	10	33	4	4	
Resultados	**ee (%)**	**RTO (%)**			
	16	9			