

---

## RESUMEN

---

En este trabajo de tesis doctoral se ha llevado a cabo la síntesis de diferentes materiales de tipo metal-orgánico (MOFs) para su aplicación en procesos catalíticos heterogéneos en la obtención de productos químicos de un alto valor añadido.

Al-ITQ-HB es un material híbrido en 2D que ha mostrado actividad para la síntesis quimioselectiva de benzimidazoles, muy utilizados en la industria farmacéutica, y para la reacción de cianosililación de compuestos carbonílicos. El material se mostró estable bajo las condiciones de reacción e incluso activo en disoluciones acuosas lo cual se puede explicar debido a su carácter hidrofóbico.

MOFs de Zr y Hf como el UiO-66 y el MOF-808 son activos para la reacción de reducción por transferencia de hidrógeno de compuestos carbonílicos procedentes de la biomasa con isopropanol como agente reductor. Esta metodología permite sustituir metales nobles como el Pd y el Pt por otros más baratos como el Zr y el Hf y también utiliza alcoholes como agentes reductores y a la vez como disolvente, evitando la peligrosidad de trabajar con H<sub>2</sub>. Los materiales de Hf se mostraron más activos que los de zirconio para la transformación, siendo el Hf-MOF-808 el más activo.

Hf-MOF-808 y UiO-66(Hf) son activos para la reacción de condensación aldólica entre aldehídos y acetona. Sin embargo, Hf-MOF-808 se mostró más estable y activo para la transformación frente a contaminantes comunes en las disoluciones del procesado de la biomasa como son el ácido acético y el agua. Además este proceso se pudo aplicar a un número elevado de sustratos de

partida, incluidas moléculas plataforma procedentes de la biomasa como el furfural, el 5-hidroximetilfurfural y el 5-metilfurfural. El material se pudo extraer del crudo de reacción y reutilizar hasta en 5 ocasiones consecutivas con pequeñas pérdidas de actividad que podrían ser recuperadas a través de una extracción Soxhlet.

Hf-MOF-808 se pudo utilizar en reacciones en cascada. Debido a su actividad para la reacción de reducción por transferencia de hidrógeno y para la de condensación aldólica, Hf-MOF-808 se utilizó como catalizador para la síntesis de alcoholes alifáticos a partir de aldehídos y acetona. Además se pudieron soportar partículas de Pd en el MOF. El material resultante, Pd@Hf-MOF-808, se utilizó como catalizador en la reacción de condensación de compuestos carbonílicos y acetona/hidrogenación selectiva del doble enlace para dar 4-aryl-2-butanonas. La mezcla física de una zeolita con acidez de Brønsted como Al-beta y Hf-MOF-808 permite usarla en la síntesis en cuatro pasos de GVL a partir de furfural en un mismo reactor.

El Zr-MOF-808 se muestra activo y selectivo para la formación de arilcarbamatos a partir de aminas aromáticas y DMC. El DMC es un sustituto sostenible del fosgeno. Estos materiales pierden su cristalinidad bajo las condiciones de reacción. Con el objetivo de mejorar la estabilidad de estos materiales, Zr-MOF-808 se ancló a la sílice mesoporosa MCM-41. Zr-MOF-808@MCM-41 se mostró activo y selectivo para la formación de arildicarbamatos precursores de poliuretanos a partir de diaminas y DMC. Además el material se pudo reusar hasta en 6 ocasiones sin pérdidas

apreciables de actividad. El empleo de  $\text{SiO}_2$  también es viable como soporte, siendo este mucho más barato que la MCM-41.