

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Química Sostenible.....	5
1.1.1. Principios de la Química Verde.....	6
1.2 Aspectos fundamentales de la catálisis: actividad, selectividad y sostenibilidad.	9
1.2.1. Tipos de procesos catalíticos.	10
1.2.2. De catalizadores basados en metales nobles a catalizadores basados en metales no-nobles.	13
1.3. Propiedades del Cobalto y su aplicación en catálisis.	15
1.4. Técnicas de heterogeneización de catalizadores homogéneos.....	19
1.4.1. Inmovilización en soportes inorgánicos.	22
1.4.1.1. Unión covalente.....	22
1.4.1.2. Atrapamiento físico.	22
1.4.1.3. Interacciones electrostáticas.	23
1.4.1.4. Microencapsulación.....	23
1.4.2. Inmovilización en soportes poliméricos.	23
1.4.3. Redes metal-orgánicas (MOFs).	24
1.5. Bibliografía.	26
Capítulo 2. Objetivos.....	35
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	39
3.1. Consideraciones generales.....	43
3.2. Técnicas instrumentales.	43
3.3. Bibliografía.	51

Capítulo 4. Complejos de Cobalto para la hidrosililación de alquenos en condiciones aeróbicas.....53**4.1. Introducción 57****4.2. Objetivos 64****4.3. Resultados y discusión 64**

4.3.1. Estudio de la influencia del ligando y el estado de oxidación del metal en la actividad catalítica.....64

4.3.2. Síntesis y elucidación estructural de los catalizadores65

4.3.3. Evaluación de los precatalizadores de cobalto.71

4.3.4. Generalidad de la reacción74

4.3.5. Estudio mecanístico.....79

4.4. Conclusiones 82**4.5. Sección experimental 83**

4.5.1. Procedimiento detallado para la síntesis de los catalizadores.....83

4.5.2. Caracterización de los catalizadores.....84

4.5.3. Procedimiento de las reacciones catalíticas.....94

4.5.3.1. Optimización de las condiciones de reacción.....94

4.5.3.2. Procedimiento general para las reacciones de hidrosililación94

4.5.3.3. Estudio cinético para la hidrosililación de 4-vinilciclohexeno con PhSiH_3 .
.....95

4.5.3.4. Procedimiento para la reacción de hidrosililación del 1-octeno con $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ escalada a 10g.....98

4.5.3.5. Síntesis de los polímeros de entrecruzamiento de siliconas.98

4.5.3.6. Caracterización de los productos de reacción.....98

4.6. Bibliografía 104

Capítulo 5. Nanoclústeres de Cobalto como catalizadores para la hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos y reacciones tándem	109
5.1. Introducción.	113
5.2. Objetivos	117
5.3. Resultados y discusión	117
5.3.1. Síntesis de los catalizadores Co@NC-T	118
5.3.2. Optimización de las condiciones de reacción	118
5.3.3. Caracterización de los catalizadores	124
5.3.4. Actividad catalítica	133
5.3.4.1. Hidrogenación de nitroarenos	127
5.3.4.2. Reacciones tándem que implican la reducción de nitroarenos	131
5.4. Conclusiones	141
5.5. Sección experimental	142
5.5.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores	142
5.5.2. Procedimiento experimental	145
5.5.2.1. Hidrogenación de nitroarenos.....	145
5.5.2.2. Síntesis de aminas secundarias por aminación reductiva.	145
5.5.2.3. Síntesis de isoindolinonas.	145
5.5.2.4. Estudio quimioselectividad por ATR-FTIR.	146
5.5.3. Caracterización de los productos de reacción sintetizados.	147
5.5. Bibliografía	154

Capítulo 6. Complejos tetranucleares de cobalto para la oxidación selectiva de ciclohexano	167
6.1. Introducción	171
6.2. Objetivos	174
6.3. Resultados y discusión	174
6.3.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores	174
6.3.2. Evaluación de los clústeres de cobalto en la oxidación de ciclohexano	179
6.3.3. Estudio mecanístico de la reacción de oxidación de ciclohexano	184
6.3.3.1. Estudio EPR de la descomposición de CHHP por los clústeres de cobalto 1-6 mediante atrapamiento de spin.....	186
6.3.3.2. Transferencia de oxígeno desde el CHHP al ciclohexano mediada por los clústeres de cobalto.	190
6.3.3.3. Espectroscopía Raman in-situ empleando oxígeno molecular.	192
6.3.3.3. Influencia de la naturaleza del clúster de cobalto en el mecanismo de reacción.	194
6.4. Conclusiones	196
6.5. Sección experimental	197
6.5.1. Síntesis de los catalizadores.	197
6.5.2. Caracterización de los catalizadores.....	199
6.5.3. Procedimiento experimental	211
6.5.4. Resultados catalíticos para la oxidación de ciclohexano	212
6.5.5. Estudio del mecanismo de reacción.....	214
6.5.5.1. Resonancia paramagnética electrónica.....	214
6.5.5.2. Cálculo de la eficiencia para la reacción de transferencia de oxígeno desde el CHHP al ciclohexano.	218
6.5.5.3. Espectroscopía Raman <i>in-situ</i>	218
6.6. Bibliografía	221

Capítulo 7. MOFs de Cobalto como Catalizadores para la Oxidación Electrocatalítica del Agua en Medio Neutro229

7.1. Introducción	233
7.2. Objetivos	239
7.3. Resultados y discusión.	239
7.3.1. Síntesis y caracterización de los MOFs de Cobalto.....	239
7.3.1.1. Síntesis y caracterización del Co₂-MOF	239
7.3.1.2. Síntesis y caracterización del 2D-Co-MOF apilado por interacciones π - π	249
7.3.2. Estudio electroquímico de los MOFs de cobalto.....	261
7.3.2.1. Estudio electroquímico del Co₂-MOF y comparación con Co-MOF . ..	261
7.3.2.2. Estudio electroquímico del 2D-Co-MOF . Relación entre la electroquímica redox y la química de coordinación del composite 2D-Co-MOF@Nafion	266
7.3.3. Actividad electrocatalítica de los MOFs de cobalto en la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medio neutro.	272
7.3.3.1. Actividad electrocatalítica del Co₂-MOF en la reacción de evolución de oxígeno (OER).	272
7.3.3.2. Actividad electrocatalítica del 2D-Co-MOF en la reacción de evolución de oxígeno (OER).	280
7.3.4. Análisis comparativo del rendimiento electrocatalítico del Co₂-MOF@Nafion y el 2D-Co-MOF@Nafion para la reacción de oxidación del agua.....	292
7.4. Conclusiones	295
7.5. Sección experimental	296
7.5.1. Síntesis y caracterización de los MOFs de Cobalto.....	296
7.5.1.1. Síntesis y caracterización del Co₂-MOF	296
7.5.1.2. Síntesis y caracterización del 2D-Co-MOF	298
7.5.2. Procedimiento experimental para las medidas de adsorción.	306

7.5.3. Procedimiento experimental para las medidas electroquímicas y la reacción de evolución de oxígeno.....	308
7.6. Bibliografía	311
Capítulo 8. Conclusiones generales.....	331
Publicaciones.....	337
Resumen	341
Índice de Figuras	349
Índice de Esquemas	365
Índice de Tablas.....	369
Abreviaturas	375