

La presente tesis doctoral se enmarca en el ámbito de la Química Sostenible, en el cual se identifica la catálisis como una de las herramientas más importantes para su aplicación. En este sentido, en esta tesis doctoral, se han desarrollado catalizadores de cobalto para llevar a cabo reacciones de interés industrial o relacionadas con las tecnologías energéticas emergentes a través de la activación de moléculas pequeñas. Estas reacciones se llevan a cabo a nivel industrial con catalizadores basados en metales nobles o en condiciones de reacción severas. El objetivo es reemplazar estos catalizadores por otros basados en metales más abundantes en la corteza terrestre, en este caso el cobalto, o llevar a cabo las reacciones en condiciones de reacción más suaves, respectivamente, estudiando en todo caso la relación entre la estructura y la actividad del catalizador. Los resultados de esta tesis doctoral se presentan en cuatro capítulos.

En el capítulo cuatro, se presentan los resultados del desarrollo de catalizadores de cobalto estables al aire y a la humedad basados en compuestos de coordinación para llevar a cabo la hidrosililación de alquenos sin aditivos y evitando el uso de atmósfera inerte durante la reacción. Además, se ha estudiado la actividad de estos catalizadores usando un amplio rango tanto de alquenos como de silanos para comprobar la generalidad de la reacción. Finalmente, se ha estudiado el mecanismo de reacción usando Raman in-situ, lo cual ha permitido identificar la especie de cobalto activa como intermedio de reacción.

En el capítulo cinco, uno de los compuestos de coordinación estudiados para el proceso de hidrosililación de alquenos, se ha heterogeneizado usando como soporte un carbón activo de alta área superficial. La presencia de 6 nitrógenos coordinados al cobalto en el precursor inicial ha sido clave en la formación del material final, que es altamente activo y selectivo en la reacción de hidrogenación de nitroarenos y en la síntesis de aminas secundarias y de isoindolinonas en reacciones tándem en condiciones de reacción más suaves que las reportadas en bibliografía y usando agua como medio de reacción. Además, este catalizador puede ser reusado en varios ciclos de reacción sin una pérdida apreciable de actividad, demostrando que es un material heterogéneo y robusto. La estructura del catalizador se ha estudiado por varias técnicas de caracterización avanzadas, con el fin de correlacionar su estructura con la actividad en estas reacciones catalíticas.

En el sexto capítulo se resumen los resultados obtenidos para el desarrollo de una familia de compuestos tetranucleares de cobalto, cuya densidad electrónica puede ser modulada haciendo uso de diferentes ligandos. Esta densidad electrónica está correlacionada con su actividad catalítica en reacciones de oxidación, como la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona. En este sentido, se ha llevado a cabo un amplio estudio

de la actividad catalítica de esta familia de catalizadores, que han demostrado ser activos y selectivos en esta reacción, en condiciones netas y usando aire empobrecido como oxidante, y del mecanismo de reacción a través de EPR y Raman, que ha permitido correlacionar la estructura de cada catalizador con su papel en cada proceso individual del mecanismo global de esta reacción.

Finalmente, en el capítulo siete, uno de los compuestos tetranucleares de cobalto se ha utilizado como precursor en la síntesis de MOFs con ligandos ampliamente utilizados en la síntesis de estos materiales, como son el H₃BTC y el H₂bda, obteniéndose dos MOFs nuevos, el primero de ellos (**Co₂-MOF**) basado en dos SBUs de cobalto dinucleares en la que una de ellas presenta tres posiciones de coordinación libres, con las ventajas que esto conlleva y, el segundo de ellos (**2D-Co-MOF**), basado en nanoláminas dobles apiladas por interacciones π - π stacking entre los ligandos piridina axiales. La dispersión de estos MOFs en Nafion da como resultado los correspondientes composites, que presentan una buena adherencia a los electrodos de grafito, una alta estabilidad a largo plazo y, además, un elevado rendimiento electrocatalítico para la reacción de oxidación del agua en medio neutro, mejorando los resultados reportados en bibliografía para materiales similares. Además, se ha estudiado el mecanismo de reacción, que sigue sin conocerse a ciencia cierta hoy en día, para el **2D-Co-MOF**, basándonos en su topología particular y en estudios espectroscópicos y electroquímicos.