

# **Resumen**

La presente tesis doctoral se desarrolla en el ámbito de la catálisis, la cual está enmarcada dentro del concepto de Química Sostenible. En concreto, la investigación se ha centrado en el desarrollo y aplicación de nuevos catalizadores basados en nanopartículas metálicas coloidales y soportadas para llevar a cabo reacciones de interés. Normalmente, a nivel industrial se utilizan los clásicos catalizadores heterogéneos que necesitan condiciones severas de reacción, consiguiendo selectividades relativamente bajas y presentando una significativa desactivación del catalizador. En este contexto, las nanopartículas metálicas (MNPs) están ganando cada vez más atención a lo largo de los años, ya que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos (actividad) y heterogéneos (estabilidad y reciclabilidad). Entre los numerosos métodos sintéticos de MNPs, la aproximación organometálica surge como una candidata excepcional debido a las múltiples ventajas que presenta. Todas las MNPs sintetizadas en esta tesis doctoral se llevaron a cabo a partir de la aproximación organometálica, donde generalmente se descompone un precursor organometálico bajo condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente y 3 bar H<sub>2</sub>, en presencia de un agente estabilizador (molécula orgánica, polímero o soporte).

Las propiedades catalíticas de las MNPs están influenciadas por los agentes estabilizadores utilizados, los cuales son capaces de modificar sus propiedades electrónicas y estéricas. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos ligandos capaces de modular dichas propiedades es de gran interés científico. De esta forma, en el Capítulo 4 de la tesis, se ha descrito el primer ejemplo de estabilización de Ru NPs con una nueva familia de ligandos policíclicos aromáticos no planos, denominados nanografenos (hept-HBC). Específicamente, se han utilizado dos tipos distintos de nanografeno distorsionado: i) uno funcionalizado con un grupo carbonilo, y ii) otro funcionalizado con un grupo metileno en la misma posición (**Ru@1** y **Ru@2**, respectivamente). Gracias a la similitud con los sistemas basados en MNPs soportadas en grafeno o derivados, este material puede utilizarse como referencia para estudiar los modos de coordinación y las dinámicas de estos con la superficie de la nanopartícula. A partir de un estudio combinado

teórico/experimental se ha demostrado que la curvatura de los nanografenos hept-HBC es crucial para la estabilización de las Ru NPs. Por último, se ha evaluado la actividad catalítica de estas Ru NPs en la hidrogenación de multitud de sustratos aromáticos, observándose diferencias significativas en función del ligando estabilizador utilizado.

En el Capítulo 5 se ha investigado la formación de MNPs a través de la aproximación organometálica utilizando el óxido de grafeno reducido dopado con átomos de nitrógeno (NH<sub>2</sub>-rGO) como soporte. En la primera parte del capítulo, sintetizamos Ru NPs soportadas sobre NH<sub>2</sub>-rGO (**Ru@NH<sub>2</sub>-rGO**) y rGO (**Ru@rGO**), con la intención de investigar el rol de los átomos de N en la estabilización de las MNPs, así como en su actividad catalítica. Para ello, se estudió la hidrogenación del ácido palmítico a 1-hexadecanol, siendo el **Ru@NH<sub>2</sub>-rGO** el catalizador heterogéneo monometálico de Ru más activo y selectivo reportado hasta la fecha (99% conversión y 93 % selectivo). En la segunda parte del capítulo, generamos PtRu NPs con distintas composiciones atómicas (5:1, 1:1 y 1:5) sobre NH<sub>2</sub>-rGO, siguiendo la aproximación organometálica. La misma velocidad de descomposición de los precursores Pt(NBE)<sub>3</sub> y Ru(COD)(COT) nos permitió generar las NPs de tipo aleación. Estos sistemas bimetalicos (**Pt<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>@NH<sub>2</sub>-rGO**) se estudiaron en la hidrogenación de multitud de compuestos con grupos polares (C=O), observándose diferencias significativas en función del soporte utilizado y la composición atómica de las MNPs.

Por último, en el Capítulo 6 se investigó el uso de nanopartículas magnéticas (MagNPs) para emitir calor por pérdidas de histéresis en presencia de un campo magnético oscilante de alta frecuencia. En primer lugar, se generaron nuevos agentes calefactores basados en MagNPs bimetalicas de tipo “*core-shell*” de CoNi encapsuladas en carbono (**Co@Ni@C**), con el objetivo de hidrogenar selectivamente el CO<sub>2</sub> a CO (RWGS) obteniéndose excelentes resultados catalíticos. Por último, también presentamos la síntesis de una nueva MagNP de tipo “*core-shell*” (**FeCo@Ni**) para su aplicación en catálisis inducida magnéticamente en disolución, siendo capaz de modular su selectividad al producto de la hidrogenación o de la hidrodeseoxigenación del HMF en

## *Resumen*

---

función del campo magnético aplicado. Además, después de su encapsulación en carbono (**FeCo@Ni@C**) han demostrado ser activas, selectivas y estables en la reducción de multitud de sustratos oxigenados derivados de la biomasa en medio acuoso, siendo el primer ejemplo reportado hasta la fecha de catálisis magnética realizada en agua. En el Capítulo 6 hemos demostrado el papel tan importante de la encapsulación de las MagNPs, dónde el carbono no solo limita la oxidación total de las MagNPs, sino que también previene de su sinterización a altas temperaturas ( $\sim 700$  °C) en fase gas, y evita su agregación en fase líquida.