

La presente tesis doctoral se basa en la síntesis, caracterización y uso de catalizadores basados en especies de Pd soportadas sobre matrices sólidas en reacciones de interés en química fina. En general, se ha pretendido obtener catalizadores multifuncionales, estables y reutilizables que se puedan separar fácilmente de la mezcla de reacción y que contribuyan a desarrollar protocolos más sostenibles que den lugar a compuestos orgánicos de interés.

En primer lugar, el material [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], constituido por nanoagregados de Pd(0) de un tamaño medio de 2.8 nm y soportados sobre una matriz de tipo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con elevada densidad de sitios ácidos, ha demostrado ser altamente activo y eficiente en la ciclación deshidrogenativa entre ureas y 1,2-dioles para la síntesis de imidazol-2-onas. Al utilizar ureas y 1,2-dioles desactivados, la cooperatividad Pd-Zn ha demostrado ser imprescindible para el éxito del proceso, obteniendo los mejores resultados al emplear el sistema de [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]-ZnO. Ambos materiales, [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]-ZnO, han demostrado ser reusables y estables bajo las condiciones de reacción al no presentar problemas de lixiviación. Además, este protocolo catalítico ha permitido obtener hasta 28 imidazol-2-onas con buenos resultados, demostrando su amplio potencial sintético.

Por otra parte, el nanomaterial [Pd(0.75%)/Mg<sub>3</sub>Al-LDH]-300(D), constituido por nanopartículas de Pd(0) de un tamaño medio de 2.8 nm y soportado sobre una matriz básica de tipo dh-LDH, ha demostrado ser altamente activo para mediar la síntesis de propiolamidas mediante la aminocarbonilación oxidativa entre alquinos terminales y aminas secundarias, en presencia de CO/O<sub>2</sub>. Se ha determinado que un soporte con estructura dh-LDH con una relación de Mg/Al de 3 es el idóneo para estabilizar especies de [PdI<sub>2</sub>] generadas in situ en el medio de reacción así como para promover la activación de los reactivos de partida. El sistema catalítico ha demostrado ser reusable y estable bajo las condiciones de reacción, además de poseer una elevada aplicabilidad sintética al haber obtenido más de 60 propiolamidas diferentes, destacando el uso por primera vez en este tipo de procesos de aminas *N*-aromáticas y *N*-heterocíclicas.

Finalmente, se ha llevado a cabo la síntesis de materiales híbridos derivados de soportar mediante interacciones no covalentes complejos de Pd con geometría cuadrado plana sobre matrices grafénicas. Los resultados de caracterización apuntan a que estos materiales están constituidos, principalmente, por especies aisladas de Pd(II), demostrando el papel estabilizante de los ligandos utilizados al evitar la agregación del metal. Esos materiales han sido, en general, altamente activos y selectivos como catalizadores en la semi-hidrogenación de alquinos, y lo que es más relevante, se ha

demostrado una sinergia complejo – grafeno en la actividad catalítica estudiada. El material de [Pd-Phen/OGr-C] ha sido reusable y estable bajo las condiciones de reacción. Además, este protocolo catalítico posee una elevada aplicabilidad, al haberse podido utilizar hasta con 37 alquinos diferentes obteniendo muy buenos resultados de rendimiento y quimioselectividad.