

Esta tesis doctoral se sitúa dentro del ámbito de la química sostenible, área fundamental de la química moderna que tiene como principal objetivo el desarrollo de procesos químicos y tecnologías catalíticas con máximos niveles de sostenibilidad. En este contexto, el diseño de nuevos nanomateriales multifuncionales constituidos por los centros activos con las propiedades quimicofísicas idóneas para actuar como catalizadores altamente eficientes y estables en procesos exigentes enfocados a la síntesis de compuestos orgánicos de alto valor añadido juega un papel fundamental. Con todos los avances que a lo largo de las últimas décadas se han ido alcanzando relacionados con este aspecto, aún resulta limitado el número de sistemas sólidos multifuncionales que son eficientes catalíticamente para promover procesos complejos de química fina. Este hecho es aún más notable para aquellos procesos reductivos que hacen uso de derivados de ácido carboxílico como sustratos de partida, dado que estos compuestos son sustratos polares muy estables y fuertemente desactivados frente a su hidrogenación. Además, el uso de  $H_2$  como agente reductor benigno en estos procesos también supone un reto. Por ello, considerando el amplio margen de mejora en este campo, en la presente tesis doctoral, nuestra atención se ha centrado principalmente en el diseño racional, síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nanomateriales mono- y bimetalícos multifuncionales, con la estructura adecuada para promover con alta eficiencia procesos de activación hidrogenativa de imidas cíclicas, como derivados de ácido carboxílico fácilmente accesibles y con gran versatilidad sintética. El objetivo de estos procesos se centra en generar las correspondientes lactamas o derivados estructurales de las mismas con máxima efectividad.

Por un lado, se ha desarrollado un nanomaterial bimetalíco  $[AgRe/Al_2O_3]$ , constituido por nanoagregados de plata y renio en cantidad equimolar, que ha mostrado una alta eficiencia para promover la hidrodeshidrogenación de un gran número de imidas cíclicas a lactamas, mostrando además una excelente robustez y reusabilidad. Tras llevar a cabo un proceso exhaustivo de optimización fina de la composición metálica del material, la realización de estudios cinéticos y mecanísticos y el empleo de una gran diversidad de técnicas de caracterización de sistemas sólidos, se han podido encontrar correlaciones entre las propiedades catalíticas exhibidas por diversos materiales y su diferente composición metálica y estructura química. Para que el proceso catalítico tenga lugar con la mayor eficiencia posible, la formación efectiva de especies precatalíticas constituidas por nanoagregados de  $AgReO_4$  soportados sobre la matriz de alúmina, los cuales, tras sufrir un tratamiento hidrogenativo bajo las condiciones de reacción, generan el verdadero material activo compuesto por nanopartículas de plata junto con clústeres nanométricos de  $ReO_x$ , juega un papel fundamental. La existencia de un efecto cooperativo debido a la presencia conjunta de ambas especies metálicas resulta clave para promover el proceso global de forma sinérgica. La gran aplicabilidad del protocolo sintético se ha demostrado con la obtención eficiente de más de 60 lactamas a partir de la hidrodeshidrogenación

selectiva de una gran variedad de imidas cíclicas (simétricas y asimétricas) promovida por el sistema [AgRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], generándose H<sub>2</sub>O como único subproducto de reacción.

Así mismo, se ha diseñado el sistema [Ag(12.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], basado en nanopartículas de Ag con un tamaño medio de 2.2 nm dispersas sobre la matriz de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se ha demostrado su gran eficiencia para promover la monohidrogenación de ftalimidas a  $\omega$ -hidroxilactamas. La evaluación de la influencia del grado de dispersión de los nanoagregados metálicos, las propiedades ácidas de Lewis junto con todos los resultados catalíticos obtenidos han permitido proponer que la existencia de centros activos fruto de la combinación cooperativa entre, especies de Ag<sup>0</sup> con habilidad para adsorber y disociar H<sub>2</sub>, y especies ácidas de Lewis de Al<sup>3+</sup> encargadas de aumentar la electrofilia del enlace (C=O) de la imida, constituye el factor fundamental para alcanzar las mejores prestaciones catalíticas del sistema empleado. Bajo las condiciones de reacción optimizadas, se ha conseguido acceder a más de 15  $\omega$ -hidroxilactamas distintas a partir de la monohidrogenación selectiva de las correspondientes ftalimidas, lo que demuestra la buena generalización del protocolo. El sistema catalítico ha demostrado gran estabilidad y una buena reusabilidad frente a sucesivos ciclos de reacción.

Finalmente, se ha desarrollado con éxito un sistema sólido tipo composite [Ag(12.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]-[HBETA] estable y reusable, resultado de la combinación física del nanomaterial [Ag(12.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y una zeolita protónica con topología BEA y relación molar (Si/Al = 10.5) como aditivo, que muestra una excelente eficiencia para promover la funcionalización hidrogenativa one-pot de uno de los grupos carbonilo de la ftalimida generando las correspondientes isoindolinonas C3-funcionalizadas con excelentes rendimientos. En presencia de hidrógeno molecular y agentes nucleófilos de diversa naturaleza, tales como alcoholes, aminas, nitrobenzenos y sustratos aromáticos, se ha podido llevar a cabo hidrogenación parcial de uno de los carbonilos de una variedad de ftalimidas seguida de la formación selectiva de un nuevo enlace C-O, C-N o C-C conduciendo a la obtención de más de 30 derivados de isoindolinona funcionalizados en posición contigua al átomo de nitrógeno. Es muy destacable el empleo por primera vez, de nitrobenzenos directamente como pronucleófilos en este tipo de procesos hidrogenativos. Un análisis profundo de los resultados catalíticos ha permitido proponer la gran influencia de la estructura y composición de la zeolita empleada como aditivo sobre la selectividad del proceso. Además, la realización de estudios cinéticos para una variedad de zeolitas, y su relación con las propiedades ácidas y estructurales de las mismas, ha permitido demostrar que el proceso catalítico tiene lugar de una manera secuencial. Se ha visto que en la primera etapa de formación del intermedio  $\omega$ -hidroxilactama, las propiedades ácidas de Lewis de los centros de Al<sup>3+</sup> y los centros metálicos de Ag<sup>0</sup> son fundamentales para activar la imida y adsorber disociativamente el H<sub>2</sub>, y, por tanto, ambas funciones en el sistema [Ag(12.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], son necesarias. En una segunda etapa, los sitios ácidos de Brønsted presentes en la zeolita [HBETA] son los

encargados de interactuar con el grupo -OH del intermedio  $\omega$ -hidroxilactama, que tras sufrir protonación seguida de deshidratación, da lugar a la formación de iones *N*-aciliminio altamente electrofílicos que reaccionan, entonces, con el agente nucleófilo presente en el medio.