

En la presente tesis doctoral se ha realizado un estudio sobre las especies catalíticamente activas en reacciones de formación de enlace carbono-carbono y carbono-heteroátomo catalizadas por oro, paladio y cobre.

En el caso de las reacciones catalizadas por oro (sales de  $\text{Au}^+$  o  $\text{Au}^{3+}$  complejos de  $\text{Au}^+$  o nanopartículas de Au), se ha comprobado que, independientemente del catalizador de oro de partida, las especies catalíticamente activas en algunas reacciones son clústeres atómicos de oro de entre 2 y 9 átomos, y que, dentro de este rango, las reacciones son sensibles al número de átomos de oro que forman el clúster. Estos clústeres presentan una actividad catalítica inusualmente alta para este tipo de reacciones, llegando a realizar hasta 10 millones de ciclos catalíticos por hora a temperatura ambiente. Además, se ha estudiado la estabilidad de estos clústeres frente a aniones y ligandos en disolución.

En el caso de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio bajo condiciones de Jeffery (sin ligandos, amida como disolvente, 130-140 °C), se ha observado la formación y actividad catalítica de clústeres de Pd de entre 3 y 4 átomos para las reacciones de acoplamiento de Heck, Sonogashira, Stille y Suzuki. Estos clústeres se estabilizan en presencia de agua o aminas y presentan una alta actividad catalítica para yoduros y bromuros de arilo.

También se ha observado la formación de clústeres de Cu en reacciones de acoplamiento entre yoduros de arilo y diversos nucleófilos (amidas, fenoles, fosfinas, tioles, alquinos) en ausencia de ligandos diamina. Además, se ha podido establecer la naturaleza, mecanismo de formación y cantidad de estos clústeres de Cu formados a partir de una sal de partida.

Por último, se ha comparado la actividad catalítica de los clústeres de oro, paladio y cobre para reacciones tipo donde se necesita catálisis Lewis, radicalaria o red-ox, pudiendo relacionar la naturaleza fisicoquímica de los clústeres con su actividad catalítica.