

Esta tesis doctoral resume nuestros esfuerzos por contribuir al desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos basados en compuestos Metal-Orgánicos (MOFs) con una notable resistencia térmica y química; es decir, MIL-101 y UiO-66. Hemos puesto un especial énfasis en la introducción simultánea de dos centros activos distintos, ya sea accidentalmente o intencionadamente mediante funcionalización de los ligandos orgánicos del MOF o por encapsulación. Esta estrategia puede dar lugar a catalizadores multifuncionales capaces de actuar sinérgicamente a través de mecanismos de activación dual, o de catalizar dos (o más) reacciones consecutivas en un proceso en cascada. En consecuencia, los resultados presentados se organizan en dos bloques, atendiendo al número de etapas catalizadas por el MOF: reacciones en una sola etapa o reacciones multietapa. A lo largo de este estudio hemos evaluado apropiadamente el verdadero potencial del MOF como catalizador con respecto a otros catalizadores homogéneos y heterogéneos existentes, así como su estabilidad y reusabilidad, ya que se trata de las dos objeciones más importantes que se plantean al considerar el uso de los MOFs para aplicaciones catalíticas.

En el primer bloque de resultados se ha evaluado la actividad catalítica de varios MOF con subunidades inorgánicas basadas en iones Zn^{2+} (MOF-5 e IRMOF-3) o Zr^{4+} (compuestos tipo UiO-66) para reacciones en una sola etapa. En particular, el **Capítulo 1** describe el uso de MOFs de Zn^{2+} como catalizadores para la reacción de condensación de Knoevenagel entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo. Se ha tenido en cuenta el posible papel de los defectos asociados a la hidrólisis parcial de la red o a la inclusión de partículas de ZnO durante la síntesis del MOF, lo que nos ha permitido reexaminar los resultados previamente publicados en la literatura y explicar la (algo inesperada) actividad catalítica del MOF-5 para esta reacción. Para completar este bloque de resultados, hemos evaluado el comportamiento catalítico de MOFs con oxoagregados de Zr como catalizadores para la esterificación de compuestos carboxílicos derivados de la biomasa: Ácidos grasos libres (**Capítulo 2**) y ácido levulínico (**Capítulo 3**). De nuevo, hemos considerado el papel de los defectos de red, asociados a deficiencia de ligando, junto con la eventual existencia de mecanismos de activación dual del ácido carboxílico y del alcohol, para explicar las tendencias observadas en la actividad catalítica de los compuestos estudiados.

En el **Capítulo 4** describimos la preparación de un catalizador bifuncional basado en nanopartículas de Pd encapsuladas en el interior de las cavidades mesoporosas del MIL-101, así como el uso de este material como catalizador para la conversión en un solo recipiente de reacción (*one-pot*) de citronelal en mentol. Esta transformación consiste en un proceso en dos etapas en el que los iones Cr^{3+} del MOF

catalizan en primer lugar la isomerización de citronelal a isopulegol, seguida de la hidrogenación de los enlaces C=C terminales con H₂ catalizada por las nanopartículas de Pd encapsuladas.

Finalmente, en el **Capítulo 5** hemos profundizado en el uso de catalizadores bifuncionales metal/ácido para reacciones multietapa. Al material de Pd antes descrito, añadimos otros MOFs bifuncionales conteniendo nanopartículas de Pt encapsuladas o complejos metálicos mononucleares de Pd o Pt unidos a los ligandos orgánicos del MOF. En este capítulo discutimos el uso de estos compuestos, y la relevancia de las propiedades ácidas del material introducidas por los nodos de Cr³⁺, para la reducción secuencial de compuestos nitroarénicos y la aminación reductiva de compuestos carbonílicos en *one-pot*. Esta reacción en dos pasos se ha usado para sintetizar varias arilaminas secundarias, mientras que el uso de variantes intramoleculares de esta reacción nos ha permitido preparar compuestos *N*-heterocíclicos: quinolinas, pirroles y 3-arilpirrolidinas. En todos los casos, los MOFs demostraron un comportamiento catalítico superior al de otros catalizadores de Pd y Pt comerciales en las mismas condiciones.