

La presente tesis doctoral se basa en la síntesis y caracterización de nanomateriales basados en calcogenuros de metales de transición del grupo VI de estructura general $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) y en su uso como catalizadores heterogéneos en reacciones de interés para la industria de química fina y para el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno mediante electrocatálisis. El objetivo perseguido ha sido la obtención de catalizadores multifuncionales, estables y reutilizables para contribuir al desarrollo de nuevos procesos más sostenibles de síntesis de compuestos orgánicos de elevado valor añadido, así como a la obtención de hidrógeno a través de la reducción electroquímica del agua. La preparación de los nanomateriales $\{M_3Q_x\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $x = 4-7$) se ha llevado a cabo utilizando complejos clúster moleculares como precursores. Su utilización ha permitido obtener nanomateriales con control a escala nanométrica y, por lo tanto, con una estructura superficial diseñada a medida para cada una de las reacciones objeto de estudio.

En primer lugar, se ha obtenido el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$, cuya caracterización ha demostrado que es de naturaleza amorfa y que está constituido por nanoláminas aglomeradas de forma aleatoria que conservan la disposición atómica específica del precursor clúster molecular en forma de red extendida, la cual se ha formado por autoensamblaje de dichas unidades discretas. Su actividad catalítica se ha evaluado en la preparación de bencimidazoles funcionalizados por reacción de acoplamiento hidrogenativo entre o-dinitroarenos y aldehídos. El estudio de la naturaleza de los centros activos presentes en el catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ nos ha permitido explorar nuevas aplicaciones catalíticas de dicho nanomaterial. Se visualizó que el nanomaterial $\{Mo_3S_4\}_n$ podría actuar como un catalizador multifuncional en procesos tándem de un solo paso que requieren tanto reacciones de hidrogenación como de deshidrogenación. Concretamente, se ha investigado la síntesis de bencimidazoles y benzotiazoles por reacción de o dinitroarenos o dinitrodifenilos, respectivamente, con alcoholes en presencia de H_2 .

A continuación, se ha estudiado la capacidad del catalizador $\{Mo_3S_4\}_n$ para llevar a cabo la reacción de tioeterificación de alcoholes mediante una estrategia de autotransferencia de hidrógeno (borrowing hydrogen) en la que el hidrógeno obtenido en la deshidrogenación del alcohol se utiliza para reducir el intermedio de reacción formado, y así obtener el tioéter deseado sin la necesidad de utilizar una fuente adicional de H_2 .