

## Catalizadores sólidos como alternativa a compuestos de hierro en disolución para reacciones orgánicas de interés industrial

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo la búsqueda de catalizadores heterogéneos para sustituir catalizadores homogéneos de Fe en reacciones químicas de interés industrial y/o sintético.

En primer lugar, se sintetizaron nanopartículas planas de  $\text{FeO}_x$  en la superficie de diferentes óxidos inorgánicos ácidos mediante un proceso redox en *one-pot* a temperatura ambiente, las cuales catalizan la semi-hidrogenación de alquinos con altos rendimientos y selectividad. Esta reacción había sido descrita con complejos de Fe en disolución. Estos óxidos mixtos de  $\text{Fe}^{2,3+}$  son capaces de disociar y transferir  $\text{H}_2$  a alquinos de forma quimio- y estereoselectiva asistidos por los grupos hidroxilo del soporte del óxido inorgánico, el cual, por tanto, está involucrado en el mecanismo de la reacción. Este mecanismo se asemeja al que usan las enzimas de Fe hidrogenasas en la naturaleza para disociar  $\text{H}_2$ .

Además, sitios aislados de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$  en sólidos catalizan de manera quimioselectiva la hidrogenación del acetileno en corrientes de etileno, en condiciones industriales *front-end*. Para corroborar la naturaleza del centro activo, se preparó un MOF con sitios de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  accesibles dentro de sus poros, mediante la funcionalización post-sintética por metátesis de catión en los cristales, lo que permitió resolver la estructura del sólido por difracción de rayos X de monocristal, confirmando que el centro catalítico es  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ .

Por otra parte, se llevó a cabo la reacción radicalaria ATRA entre alquenos y halogenuros de carbono con complejos de Fe de baja valencia y también con fosforeno, un material bidimensional de fósforo análogo al grafeno. Los compuestos de Fe en disolución y el fosforeno tienen en común que son ricos en electrones disponibles para iniciar la reacción radicalaria, por lo que presentan una actividad mucho mayor que sus compuestos análogos en estados de oxidación más altos, incluso a temperatura ambiente.

Y por último, se llevó a cabo la metátesis de carbonilo-olefina intermolecular entre aldehídos aromáticos y éteres vinílicos catalizada por ácidos de Brønsted o Lewis convencionales (como sales de Fe) en disolución, y también con ácidos sólidos en un reactor de lecho fijo en flujo, particularmente con el aluminosilicato montmorillonita K-10, que mostró una extraordinaria actividad catalítica debido a su capacidad para estabilizar los carbocationes intermedios formados durante la reacción.