

## Resumen

De forma general, el trabajo realizado durante la presente tesis doctoral se ha enfocado al diseño y optimización de catalizadores heterogéneos basados en Pd y Ru soportado sobre óxidos metálicos y materiales carbonosos. A fin de optimizar los catalizadores se han relacionado los ensayos catalíticos con las propiedades físico-químicas de los materiales mediante diferentes técnicas (XPS, HAADF-STEM, Fotoluminiscencia, IR, ...) siguiendo un proceso iterativo de ensayo-caracterización-optimización. En concreto, la presente tesis doctoral se puede dividir en dos partes en función de las reacciones estudiadas:

1. Durante la primera parte, capítulo 3, se han preparado catalizadores basados en Au, Pd y Pd(OH)<sub>2</sub> soportado sobre diferentes óxidos metálicos con objeto de realizar el homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo en ausencia de disolvente y empleando oxígeno como único agente oxidante. Se ha conseguido identificar la especie activa como clústeres de Pd mediante el empleo de espectroscopia de infrarrojo de adsorción de CO y fotoluminiscencia. Con este conocimiento se ha podido diseñar un pre-tratamiento de activación específico para maximizar la actividad catalítica con el cual se ha logrado obtener un rendimiento catalítico similar al del catalizador homogéneo de Pd(OAc)<sub>2</sub>.

2. En la segunda parte de la tesis, se ha estudiado la hidroformilación de 1-hexeno empleando catalizadores alternativos basados en Ru. En

particular, durante el capítulo 4 se han desarrollado catalizadores de Ru soportados sobre una matriz orgánica-inorgánica compuesta por un biopolímero natural, quitosán, y SiO<sub>2</sub> detectándose un efecto sinérgico entre las especies lixiviadas de Ru (TON > 3000, TOF > 550 h<sup>-1</sup>) y los grupos funcionales del quitosán que ha sido estudiado mediante espectroscopia de absorción de rayos-X.

Finalmente, el objetivo del capítulo 5 ha sido estabilizar las especies de Ru mediante un tratamiento térmico de pirólisis. Empleando un biopolímero natural se ha conseguido diseñar un catalizador estable, capaz de hidroformilar selectivamente el enlace terminal de olefinas de diferente tamaño de cadena con alta regioselectividad (S > 90%) que puede ser reusado. Gracias al uso de técnicas espectroscópicas avanzadas se ha podido relacionar la actividad intrínseca de las especies de Ru soportadas identificándose a los átomos aislados de Ru como los más activos (TOF > 12.000 h<sup>-1</sup>).