

Aquesta tesi doctoral resumeix els nostres esforços per contribuir al desenvolupament de nous catalitzadors heterogenis basats en compostos Metall-Orgànics (MOFs) amb una notable resistència tèrmica i química; és a dir, MIL-101 i UiO-66. Hem dedicat un especial èmfasi en la introducció simultània de dos centres actius diferents, ja sigui de forma accidental o intencionada mitjançant la funcionalització dels lligands orgànics del MOF o per encapsulament. Aquesta estratègia pot donar lloc a catalitzadors multifuncionals capaços d'actuar sinèrgicament a través de mecanismes d'activació dual, o de catalitzar dues (o més) reaccions consecutives en un procés en cascada. D'acord amb això, els resultats presentats s'organitzen en dos blocs, tenint en compte el nombre d'etapes catalitzades pel MOF: reaccions en una sola etapa o reaccions multietapa. Al llarg d'aquest estudi hem avaluat degudament el vertader potencial del MOF com a catalitzador respecte a altres catalitzadors homogenis i heterogenis existents, així com la seva estabilitat i reusabilitat, ja que aquestes són dues de les objeccions més importants que es plantegen quan es considera l'ús dels MOFs per a aplicacions catalítiques.

En el primer bloc de resultats s'ha avaluat l'activitat catalítica de varis MOFs amb subunitats inorgàniques basades en ions  $Zn^{2+}$  (MOF-5 i IRMOF-3) o  $Zr^{4+}$  (compostos tipus UiO-66) per a reaccions en una sola etapa. En particular, el **Capítol 1** descriu l'ús de MOFs de  $Zn^{2+}$  com a catalitzadors per a la reacció de condensació de Knoevenagel entre el benzaldehid i el cianoacetat d'etil. S'ha tingut en compte el possible paper dels defectes associats a la hidròlisi parcial de la xarxa o a la inclusió de partícules de ZnO durant la síntesi del MOF, el que ens ha permès reexaminar els resultats previs publicats en la literatura i explicar la (un poc inesperada) activitat catalítica del MOF-5 per a aquesta reacció. Per completar aquest bloc de resultats, hem avaluat el comportament catalític de MOFs amb oxoagregats de Zr com a catalitzadors per a l'esterificació de composts carboxílics derivats de la biomassa: Àcids grassos lliure (**Capítol 2**) i àcid levulínic (**Capítol 3**). Novament, hem considerat el paper dels defectes de xarxa, associats a deficiències de lligand orgànic, junt amb l'eventual existència de mecanismes d'activació dual de l'àcid carboxílic i de l'alcohol, per poder explicar les tendències observades en l'activitat catalítica dels composts estudiats.

En el **Capítol 4** descrivim la preparació d'un catalitzador bifuncional basat en nanopartícules de Pd encapsulades a l'interior de les cavitats mesoporoses del MIL-101, així com l'ús d'aquest material com a catalitzador per a la conversió en un sol recipient de reacció (*one-pot*) de citronelal a mentol. Aquesta transformació consisteix en un procés en dues etapes en el que els ions  $Cr^{3+}$  del MOF catalitzen en primer lloc la isomerització de citronelal a isopulegol, seguida de la hidrogenació dels enllaços C=C terminals amb  $H_2$  catalitzada per les nanopartícules de Pd.

Finalment, al **Capítol 5** hem aprofundit en l'ús de catalitzadors bifuncionals metall/àcid per a reaccions multietapa. Al material de Pd descrit abans, hem afegit altres MOFs bifuncionals que contenen nanopartícules de Pt encapsulades o complexes metàl·lics mononuclears de Pd ò Pt units als lligands orgànics del MOF. En aquest capítol discutim l'ús d'aquests composts, i la rellevància de les propietats àcides del material introduïdes pels nodes de  $Cr^{3+}$ , per a la reducció seqüencial de composts nitroarènics y la aminació reductiva de composts carbonílics en *one-pot*. Aquesta reacció en dos passos s'ha emprat per a sintetitzar varies arilamines secundàries, mentre que l'ús de variants intramoleculares d'aquesta reacció ens ha permès preparar composts *N*-

heterocíclics: quinolines, pirrols i 3-arilpirrolidines. En tots els casos, els MOFs demostraren un comportament catalític superior al d'altres catalitzadors de Pd i Pt comercials en les mateixes condicions.